

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale des sciences de l'environnement

d'Ile de France

LISA /SpecAt

Profil spectral des raies d'absorption du dioxyde de carbone en vue d'application à l'étude de l'atmosphère de la Terre par télédétection

Par Gwénaëlle LARCHER

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par M. Martin SCHWELL et Mme Ha TRAN

Présentée et soutenue publiquement le 08 Janvier 2016

Devant un jury composé de :

M. LEPÈRE	Professeur de l'Université de Namur, Belgique	Rapporteur
F. THIBAUT	Maître de Conférences de l'Université de Rennes 1	Rapporteur
D. JACQUEMART	Maître de Conférences de l'UPMC, Paris	Examineur
Y. BENILAN	Professeur de l'Université Paris Est Créteil	Examineur
M. SCHWELL	Professeur de l'Université Paris Est Créteil	Directeur de thèse
H. TRAN	Chargée de Recherche CNRS, LISA Créteil	Co-directrice de thèse

A mon meilleur ami, mon amour, ma vie...

Remerciement

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe « Spectroscopie et Atmosphère » du Laboratoire Interuniversitaires des Systèmes Atmosphériques (LISA). Je tiens à remercier Messieurs G. BERGAMETTI et P. COLL pour m'avoir autorisé à effectuer ce travail au sein de ce laboratoire.

J'aimerais remercier Monsieur F. THIBAUT et Madame M. LEPÈRE, respectivement Maître de conférences à l'Université de Rennes 1 et Professeur à l'Université de Namur (Belgique) pour avoir accepté la tâche de rapporteur et pour leurs remarques portées sur les travaux de cette thèse. Je tiens également à remercier Messieurs Y. BENILAN, Professeur à l'Université Paris Est Créteil et D. JACQUEMART, Maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur M. SCHWELL, Professeur de l'Université Paris-Est Créteil, qui m'a encadré et fait confiance durant ces trois années et demi de thèse. Il m'a toujours soutenu et m'a permis de mener à bien les travaux expérimentaux de cette thèse.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Madame H. TRAN, Chargée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), pour avoir toujours été à mes côtés malgré des débuts difficiles et de m'avoir fait confiance. Je voudrais la remercier profondément pour son soutien, ses conseils avisés et son amitié. Grâce à son aide et au partage de ses connaissances, j'ai pu mener à bien la partie théorique de cette thèse.

Je remercie aussi Monsieur J.-M. HARTMANN, Directeur de recherche au CNRS, pour ses conseils et son aide durant les quelques mois d'absence de Madame H. TRAN. Je pense aussi à Monsieur X. LANDSHEERE et Madame P. CHELIN pour leur aides sur les mesures de CO₂ et la résolution des problèmes expérimentaux auxquels j'ai dû faire face au début de ma thèse. Je voudrais remercier Monsieur S.M. HU, Professeur à l'Université de Sciences et Technologie de Hefei (Chine) pour les mesures de CO₂ pur par un système de CRDS.

Je tiens à remercier Monsieur F. RAULIN pour m'avoir permis de découvrir les métiers de la recherche il y a maintenant près de 10 ans et Monsieur Y. BENILAN pour m'avoir permis de découvrir cet univers lors de mes stages de Licence et Master. Je tiens aussi à saluer toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant ces années de thèse, Ngoc Hoa

NGO pour m'avoir aidé à comprendre les programmes FORTRAN utilisés dans cette thèse, Julien LAMOUREUX pour son aide sur les calculs de dynamique moléculaire et Atef JABRI, Moustafa NDAO, Cong Tuong LE pour les bons moments en leur compagnie. Une pensée très chaleureuse va droit à mon professeur de français Madame Nadine BERNET pour avoir trouvé les mots justes pour me rassurer peu de temps avant mon baccalauréat et pour avoir toujours cru en moi.

Enfin, mes pensées vont droit à ma famille et particulièrement à mon mari et ma fille qui m'ont donné la force de continuer malgré les difficultés et soutenu tout au long des ces trois années et demi. Sans eux, je n'aurais jamais eu le courage de me battre et d'achever ces travaux de thèse.

Table des matières

Remerciement	iii
Table des matières	v
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Première Partie. ATMOSPHERE ET SPECTROSCOPIE	9
Introduction	11
Chapitre 1. L'atmosphère terrestre et son observation.....	12
1.1. Les caractéristiques de l'atmosphère terrestre	12
1.1.1. La chimie de l'atmosphère terrestre	12
1.1.1.1. La composition de l'atmosphère terrestre	12
1.1.1.2. Les principaux cycles chimiques ayant lieu dans l'atmosphère	13
1.1.2. La physique de l'atmosphère.....	16
1.1.2.1. Les couches atmosphériques	16
1.1.2.2. L'effet de serre.....	20
1.2. L'impact de l'activité humaine	23
1.2.1. Les polluants atmosphériques.....	23
1.2.2. Les gaz à effet de serre	25
1.3. L'observation de l'atmosphère terrestre.....	28
1.3.1. Les différents types d'observation	29
1.3.1.1. Les mesures optiques <i>in-situ</i>	29
1.3.1.2. Les mesures actives à distance	30
1.3.1.3. Les mesures passives à distance non spatiales	30
1.3.1.4. Les mesures passives depuis l'espace	33
1.3.2. Observation du dioxyde de carbone	35
Chapitre 2. Généralités sur la spectroscopie moléculaire	39
2.1. Loi d'absorption du rayonnement : La loi de Beer-Lambert	39
2.2. Rappels sur les structures moléculaires.....	41
2.3. Les raies spectrales et leurs profils associés	43
2.3.1. L'élargissement naturel des raies	43

2.3.2. L'élargissement dû à la pression, le profil Lorentzien	45
2.3.3. L'élargissement Doppler, le profil Gaussien.....	46
2.3.4. Le profil de Voigt	47
2.4. Les bases de données spectroscopiques	49
Deuxième Partie. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES, CODE D'ANALYSE DES MESURES ET DE CALCULS DE DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE.....	51
Introduction	53
Chapitre 3. Les outils expérimentaux de spectroscopie laser infrarouge utilisés.....	54
3.1. La diode laser	56
3.2. La cellule à passages multiples	59
3.3. L'interféromètre de Fabry-Pérot	62
3.4. Le système de détection	66
3.4.1. Détecteur InSb	66
3.4.2. Principe de la détection synchrone	67
3.4.3. Influence de la détection synchrone sur le profil spectral de la raie	70
3.5. Les autres éléments du dispositif expérimental	72
3.5.1. Lambdamètre.....	72
3.5.2. Mesure de pression	72
3.5.3. Oscilloscope	73
3.6. Acquisition et traitement des données	73
3.6.1. Acquisition des données	73
3.6.2. Traitement des données	75
3.6.3. Liste des mesures effectuées	78
Chapitre 4. Les calculs de dynamique moléculaire.....	81
4.1. Principe des calculs de dynamique moléculaire.....	81
4.1.1. Equation du mouvement du système moléculaire	81
4.1.2. Procédure de calcul	82
4.1.3. Conditions périodiques.....	86
4.1.4. Mouvement angulaire des molécules	88
4.2. Calcul du profil spectral à l'aide des simulations de dynamique moléculaire.....	90
4.2.1. Fonction d'auto-corrélation du dipôle	90

4.2.2. Procédure de requantification.....	91
4.3. Les différents potentiels intermoléculaires utilisés	92
4.3.1. Les interactions $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$	93
4.3.2. Les interactions $\text{N}_2 - \text{N}_2$	98
4.3.3. Les interactions $\text{CO}_2 - \text{N}_2$	98
Chapitre 5. Méthode d'analyse et d'ajustement des spectres.....	100
5.1. Méthode des moindres carrées non linéaire	101
5.2. Les différents profils utilisés	102
5.2.1. Le profil de Voigt	103
5.2.2. Le profil de Rautian.....	105
5.2.3. Le profil de Voigt dépendant en vitesse	106
5.2.4. Le profil de Rautian dépendant en vitesse.....	109
5.2.5. Le profil de Rautian dépendant en vitesse partiellement corrélé	110
5.3. Ajustement des mesures avec différents profils	111
5.3.1. La procédure d'analyse spectre-par-spectre	111
5.3.2. La procédure d'analyse multi-spectre	112
Appendice A.5.1. Fonction de probabilité complexe : Profil de Voigt.....	114
Appendice A.5.2. Distribution de la vitesse relative.....	116
Appendice A.5.3. Le profil de Voigt dépendant en vitesse	117
Appendice A.5.4. Le profil de Rautian dépendant en vitesse	119
Troisième Partie. ÉTUDE DU PROFIL SPECTRAL DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LA RÉGION DE 1,6 μm	121
Introduction	123
Chapitre 6. Mesure des paramètres spectroscopiques du dioxyde de carbone auto-perturbé dans le proche infrarouge	124
6.1. Résultats des analyses spectre-par-spectre.....	125
6.1.1. Comparaison des résultats obtenus à l'aide de différents profils	125
6.1.2. Comparaison des coefficients d'élargissement et intensités obtenues avec des données existantes dans la littérature	131
6.2. L'analyse multi-spectre.....	138

6.3. Conclusion	143
Chapitre 7. Comparaison des calculs de dynamique moléculaire et des mesures expérimentales.....	145
7.1. CO ₂ pur : Simulation de dynamique moléculaire et comparaison aux mesures expérimentales.....	145
7.1.1. Résultats sur les coefficients de diffusion	146
7.1.2. Les coefficients d'auto-élargissement	148
7.1.3. Les effets « non-Voigt » sur le profil spectral	150
7.1.4. Conclusion.....	157
7.2. CO ₂ – N ₂ : Influence du rapport de mélange et comparaison aux mesures expérimentales	157
7.2.1. Les coefficients d'élargissement par N ₂	158
7.2.2. Les effets « non-Voigt » sur le profil spectral	159
7.2.3. Conclusion	163
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	165
RÉFÉRENCES	171

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La composition chimique de l'atmosphère terrestre est en constante évolution sous l'influence des activités humaines. Au cours de ces dernières années, des changements importants sur le climat ont pu être observés, les températures moyennes sur la surface terrestre ayant augmentées d'environ 0,7 °C entre 1900 et 2009 [Hansen 2010]. Comprendre ce réchauffement climatique est devenu un enjeu scientifique majeur et l'étude de l'atmosphère est devenue de plus en plus importante du fait des conséquences de l'activité humaine sur l'environnement terrestre. Des programmes scientifiques internationaux ont vu le jour afin de comprendre et de prévoir les évolutions futures du climat. On peut dire aujourd'hui que l'émission des gaz à effet de serre (GES) d'origine anthropique joue un rôle majeur dans le changement climatique. Il est établi que la composition chimique de l'atmosphère est un facteur déterminant pour le climat de la Terre. Il est donc important de mettre en œuvre des méthodes de détection et d'analyse performant pour l'étude quantitative de la composition chimique de l'atmosphère.

Parmi les GES, la vapeur d'eau (H₂O) et le dioxyde de carbone (CO₂) sont les plus abondants. De plus, on considère qu'une grande partie du CO₂ atmosphérique provient des activités humaines, ses sources naturelles étant négligeables [Bernstein 2008]. Les émissions anthropiques du CO₂ n'ont fait qu'augmenter depuis la révolution industrielle. Le CO₂ est utilisé comme gaz de référence pour le calcul du pouvoir radiatif d'absorption du rayonnement infrarouge (IR) des autres GES. A cause de cela et en raison de sa concentration élevée qui ne cesse de croître (environ 2 ppm/an), le CO₂ fait l'objet de nombreuses études. Notamment, il a été conclu que la concentration du CO₂ atmosphérique devrait être déterminée avec une très haute précision et une résolution spatiale élevée (0,3 % sur la mesure de la colonne totale du CO₂ dans l'atmosphère [Miller 2005]). Ceci permettra de cartographier les puits et les sources mondiales du CO₂ et ainsi d'améliorer les prévisions de l'évolution de la concentration du CO₂ dans l'atmosphère et son impact sur le climat futur. Afin d'atteindre cet objectif ambitieux, de nouvelles missions spatiales ont vu le jour telles que GOSAT (*Greenhouse gases Observing SATellite*) [Bril 2012] ou OCO-2 (*Orbiting Carbon Observatory v.2*) [Frankenberg 2015]. D'autres missions sont aussi prévues pour les années à venir telles qu'ASCENDS (*Active Sensing of CO₂ Emissions over Nights, Days and Seasons*) [Abshire 2010] de l'agence spatiale Américaine (NASA, National Aeronautics and Space Administration) et MicroCarb du Centre National des Etudes Spatiales (CNES).

Pour comprendre l'évolution physico-chimique de l'atmosphère terrestre, des mesures à l'échelle globale sont donc nécessaires. Idéalement, ces mesures ne doivent pas perturber les

milieux sondés. La spectroscopie moléculaire est une technique efficace pour étudier l'atmosphère de la Terre, ainsi que celles d'autres planètes, à distance. La confrontation entre les spectres atmosphériques mesurés et calculés permet de remonter à la concentration des espèces présentes dans l'atmosphère et d'autres paramètres telles que la température et la pression. Ce processus numérique est appelé « inversion des données ». Il nécessite la connaissance précise des propriétés spectroscopiques des espèces étudiées (position, intensité et forme des raies d'absorption).

Au centre de cette thèse sera l'étude de la forme des raies, appelée également « profil spectral ». Pour décrire précisément le profil spectral d'une raie d'absorption d'une molécule, il faut disposer d'un modèle théorique. Le profil de Voigt [Voigt 1912] a été habituellement utilisé pour des raies isolées. Il est le produit de la convolution de deux mécanismes d'élargissement : l'élargissement résultant de l'agitation thermique aléatoire des molécules (l'élargissement Doppler) et l'élargissement par les collisions intermoléculaires (l'élargissement Lorentzien). Le profil de Voigt peut être écrit sous une forme analytique liée à la fonction de probabilité complexe [Abramowitz 1972] pour laquelle de nombreuses routines informatiques efficaces ont été proposées [Humlicek 1979, Humlicek 1982, Kuntz 1997, Wells 1999, Letchworth 2007, Schreier 2011]. Utilisant ce profil, les paramètres spectroscopiques (intensités, positions, largeurs...) des raies isolées pour différentes molécules ont été déterminés et répertoriés dans les différentes bases de données spectroscopiques telles que HITRAN [HITRAN 2012] ou GEISA [Jacquinot-Husson 2011].

La qualité de l'inversion des spectres atmosphériques dépend largement de la qualité des paramètres spectroscopiques disponibles dans ces bases de données. Il est donc nécessaire de déterminer avec précision ces paramètres (intensité des raies, coefficient d'élargissement par pression, etc...), que ce soit par la mesure ou par un modèle théorique ou bien par une approche combinée. Dans le cadre de cette thèse, le CO₂ a été étudié. En vue de la précision requise par les missions spatiales de télédétection (cf. ci-dessus), la modélisation par un profil spectral parfaitement adapté est nécessaire si l'on souhaite cartographier les puits et les sources de ce gaz. Une vue d'ensemble des paramètres spectroscopiques de CO₂ fournis par différentes études montre l'existence d'importants écarts. Concernant le profil spectral de Voigt utilisé couramment dans le passé, il a été montré que celui-ci conduit à des écarts significatifs par rapport aux spectres mesurés. Ces écarts sont généralement beaucoup plus grands que l'incertitude des mesures de laboratoire (e.g. [Casa 2009, Long 2011, Bui 2014, Larcher 2015]). Des approches plus fiables allant au-delà du profil de Voigt sont alors

indispensables afin de mieux répondre aux attentes des applications. Dans ce contexte, mes travaux de thèse portent sur l'étude du profil spectral du dioxyde de carbone ce qui est exprimé dans le titre de ce mémoire : ***Profil spectral des raies d'absorption du dioxyde de carbone en vue d'application à l'étude de l'atmosphère de la Terre par télédétection.***

Le profil de Voigt peut conduire à des écarts importants par rapport aux spectres mesurés car il ne prend pas en compte deux effets modifiant le profil spectral de raie : (i) les changements de vitesse induits par les collisions, conduisant au rétrécissement Dicke [Dicke 1953] et (ii) la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels (l'élargissement et le déplacement spectral de la raie d'absorption). En utilisant des modèles plus fins prenant en compte ces deux effets, plusieurs études ont montré que les paramètres spectroscopiques déterminés par le profil de Voigt peuvent être considérablement sous-estimés, jusqu'à plus de 5 % pour l'élargissement et jusqu'à 2,5 % pour l'intensité intégrée (e.g. [Long 2011, Bui 2014, Larcher 2015]). L'effet Dicke est généralement modélisé en utilisant le modèle de collisions douces (profil de Galatry) [Galatry 1961] ou le modèle de collisions fortes (profil de Rautian) [Nelkin 1964, Rautian 1967] où les changements de vitesse sont caractérisés par un paramètre empirique appelé « fréquence des collisions changeant la vitesse ». Dans cette thèse, le modèle de collisions fortes sera utilisé. Pour la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels, une dépendance quadratique en vitesse absolue [Rohart 1994, Rohart 1997] ou une loi en puissance en vitesse relative sont souvent utilisées [Berman 1972, Pickett 1980]. Pour chacune de ces approches, d'autres paramètres empiriques sont ensuite ajoutés pour décrire la dépendance en vitesse.

Dans la **première partie** de cette thèse je présenterai les caractéristiques de l'atmosphère terrestre en effectuant un inventaire des principaux composants atmosphériques ainsi que des principaux phénomènes physico-chimiques atmosphériques tel que l'effet de serre. L'impact de l'activité humaine sur l'atmosphère y sera détaillé. Je présenterai les principaux polluants atmosphériques ainsi que les GES (**Chapitre 1**). Je rappellerai ensuite des généralités de spectroscopie moléculaire dans le second chapitre de cette partie. Je présenterai dans un premier temps la loi d'absorption du rayonnement avant de présenter succinctement les structures moléculaires et ensuite les différents phénomènes d'élargissement des raies d'absorption. Enfin, je présenterai quelques bases de données de spectroscopie moléculaire.

La **seconde partie** de cette thèse sera consacrée à l'explication des différents outils utilisés lors de cette thèse. Dans un premier chapitre (**Chapitre 3**), je présenterai le dispositif utilisé pour l'étude expérimentale de la forme des raies. Nous avons utilisé un système de diode laser accordable disponible au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA). Ce dispositif n'étant pas opérationnel à mon arrivée, j'ai participé à sa mise au point. Au total, 10 raies d'absorption ro-vibrationnelles de CO₂ des bandes (30012) ← (00001) et (30013) ← (00001) (région spectrale vers 1600 nm) ont été mesurées à température ambiante et pour une large gamme de pression. En plus de ces mesures, 4 transitions dans la même région spectrale ont été mesurées pour le système CO₂ – N₂ avec différents rapports de mélange. Je présenterai ensuite l'acquisition et le traitement des données expérimentales. Dans le second chapitre de cette partie (**Chapitre 4**), je présenterai les calculs de dynamique moléculaire effectués pour la simulation des spectres. Je montrerai ensuite comment les spectres sont déterminés à partir des fonctions d'auto-corrélations des dipôles calculés ainsi que la procédure de requantification afin d'obtenir les différentes transitions lors des calculs. Enfin, je présenterai les trois potentiels utilisés lors des calculs pour le CO₂ pur ainsi que le potentiel utilisé pour CO₂ dilué dans N₂. Le dernier chapitre de cette partie (**Chapitre 5**) sera consacré à la présentation des différents profils utilisés pour l'analyse des spectres mesurés et calculés dans cette étude. Cinq profils différents ont été utilisés: le profil de Voigt (VP), le profil de Rautian (HCP - *Hard Collision profile*), le profil de Voigt dépendant en vitesse (qSDVP), le profil de Rautian dépendant en vitesse (qSDHCP) et enfin le profil de Rautian dépendant en vitesse partiellement corrélé (pCqSDHCP ou HTP - *Hartmann Tran profile*). Je présenterai aussi dans ce chapitre les deux procédures d'ajustement utilisées : la procédure d'ajustement spectre-par-spectre pour laquelle trois profils ont été utilisés (VP, HCP et qSDVP) et la procédure d'ajustement multi-spectre, utilisée pour les cinq modèles.

Enfin, les résultats obtenus dans ce travail seront présentés dans la **troisième partie** de ce manuscrit. Dans un premier chapitre (**Chapitre 6**), les résultats de l'analyse du CO₂ pur seront présentés. Dans un premier temps, les résultats obtenus à l'aide de la procédure d'ajustement spectre-par-spectre sont présentés. Trois profils différents ont été utilisés afin d'ajuster les spectres mesurés : le VP, le HCP pour prendre en compte l'effet de changement de vitesse et le qSDVP pour prendre en compte la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels. Les résultats montrent que les modèles qSDVP et HCP conduisent à de meilleurs ajustements des mesures que le VP et que les paramètres spectroscopiques obtenus

avec les modèles HCP et qSDVP sont plus grands que ceux obtenus avec le VP (environ 3,2 % pour le coefficient d'élargissement et environ 1,7 % pour l'intensité intégrée). Les résultats indiquent également que ces modèles sont encore trop simplistes pour modéliser correctement les profils spectraux. Il a donc été nécessaire de prendre en compte à la fois l'effet de changement de vitesse et la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels dans la modélisation du profil spectral des raies du CO₂. Ceci est présenté dans la seconde partie du **chapitre 6**. Nous avons alors utilisé les cinq profils décrits dans le **chapitre 5** dont le plus sophistiqué, le HTP et une procédure d'analyse multi-spectre. Les résultats montrent que le qSDVP, le qSDHCP et le HTP donnent des résidus comparables. De plus, les paramètres spectroscopiques obtenus par les différents profils ont été comparés à ceux obtenus avec le HTP. Là encore, les profils dépendant en vitesse donnent des résultats similaires. Le VP diffère de près de 2,5 % pour l'intensité intégrée et 5 % pour le coefficient d'élargissement. Les résultats montrent que le modèle HTP est le plus adapté pour modéliser la forme des raies de CO₂. De plus, ce modèle offre un très bon compromis entre la précision et l'efficacité demandée dans les applications.

Afin de mieux comprendre les effets dits « non-Voigt » (ceux qui ne peuvent pas être modélisés par le VP) mis en évidence lors de cette analyse, j'ai réalisé des calculs de dynamique moléculaire pour simuler des spectres de CO₂ pur et CO₂ dilué dans N₂. Je me suis alors intéressée à deux phénomènes sur ces effets non-Voigt: l'influence du potentiel et du nombre quantique de rotation et l'influence du rapport de mélange. Ces résultats sont présentés dans le **Chapitre 7**. J'ai testé l'influence du potentiel en simulant des spectres à l'aide de trois potentiels dans nos calculs de dynamique moléculaire. Ensuite, j'ai effectué l'ajustement des spectres calculés mais aussi mesurés par le profil de Voigt. J'ai alors constaté que les résultats obtenus pour les coefficients d'élargissement déterminés à partir des mesures et des calculs étaient en accord entre eux mais aussi avec les résultats de la littérature. Seul le potentiel le moins élaboré donnait une différence significative autour de 4% pour les valeurs du coefficient d'élargissement. Les résultats ont également montré qu'aucune dépendance rotationnelle n'a pu être mise en évidence pour les raies que nous avons étudiées dans ce travail. De plus, les potentiels utilisés donnent des résultats similaires et donc aucune influence du potentiel n'a pu être déterminée aussi bien sur l'évolution des coefficients d'élargissement que pour les amplitudes du résidu sous forme de « W ». J'ai ensuite étudié les transitions de CO₂ dilué dans N₂. Pour cela, j'ai simulé des spectres avec le potentiel de Murthy (PES1) [Murthy 1983] pour trois rapports de mélange différents (100 %, 50 % et infiniment dilué dans N₂). Les résultats montrent des valeurs similaires pour les coefficients

d'élargissement de CO_2 par N_2 , par les calculs à 50 % et infiniment dilué. Ces valeurs sont en bon accord avec nos valeurs expérimentales. L'évolution des coefficients d'élargissement et de l'amplitude du « W » montrent quant-à eux une dépendance très marquée en fonction du rapport de mélange utilisé.

Première Partie

ATMOSPHERE ET SPECTROSCOPIE

Introduction

L'atmosphère terrestre permet le développement et le maintien de la vie à la surface de la Terre. Son étude et la compréhension des phénomènes qui s'y déroulent sont des enjeux scientifiques majeurs. En effet, des observations de l'atmosphère ont permis de déterminer sa composition et d'identifier les gaz à effet de serre. Le dioxyde de carbone (CO_2) est le GES d'origine anthropique plus abondant. Il est très étudié à cause de son impact sur le climat. Nous allons, dans le premier chapitre de cette partie, décrire la composition de l'atmosphère terrestre ainsi que les principaux phénomènes qui s'y déroulent. Ensuite, nous allons nous intéresser à une méthode de mesure très importante dans l'étude de l'atmosphère : la spectroscopie.

La spectroscopie est en effet un outil essentiel pour l'étude de la composition des atmosphères terrestre et planétaires ainsi que des phénomènes complexes qui s'y déroulent. Afin de déterminer avec précision les concentrations des espèces présentes dans une atmosphère, des méthodes d'inversion sont utilisées. L'inversion quantitative des spectres atmosphériques mesurés demande une connaissance précise des paramètres spectroscopiques des espèces, obtenus à partir de spectres enregistrés en laboratoire ou de calculs prédictifs. Des profils d'ajustement sont utilisés dans ce but. A l'heure actuelle, le profil de Voigt *[Voigt 1912]* est largement utilisé dans les bases de données spectroscopiques ainsi que dans les calculs de transfert radiatif. Dans le deuxième chapitre de cette partie, nous allons présenter le principe de la spectroscopie et nous parlerons des principales causes d'élargissement du profil spectral d'une raie d'absorption.

Chapitre 1

L'atmosphère terrestre et son observation

L'atmosphère terrestre est une enveloppe de gaz et de poussières de près de 700 km d'épaisseur. La composition de celle-ci a permis le développement de la vie sur la planète faisant d'elle une particularité dans le système solaire. L'équilibre présent dans l'atmosphère permet à la vie d'y prospérer. Cependant, l'activité humaine perturbe cet équilibre en modifiant de façon significative l'évolution et la composition de l'atmosphère du fait de l'émission de polluants tel que le dioxyde de carbone (CO_2). Ces modifications ont des effets néfastes et il est donc important d'étudier les différents composés atmosphériques ainsi que leur chimie propre pour pallier aux effets de l'activité humaine et préserver ainsi notre monde.

1.1. Les caractéristiques atmosphériques

1.1.1. La chimie de l'atmosphère terrestre

1.1.1.1. La composition chimique de l'atmosphère terrestre

L'atmosphère est un mélange gazeux composé principalement de diazote (N_2) et de dioxygène (O_2) comme le montre la **figure 1.1**. Les concentrations relatives sont exprimées par rapport à l'air sec. Cette figure montre aussi qu'il existe d'autres composants, appelés gaz traces qui sont des composants très importants dans la chimie atmosphérique.. C'est parmi ces gaz traces que l'on retrouve les gaz à effet de serre (GES).

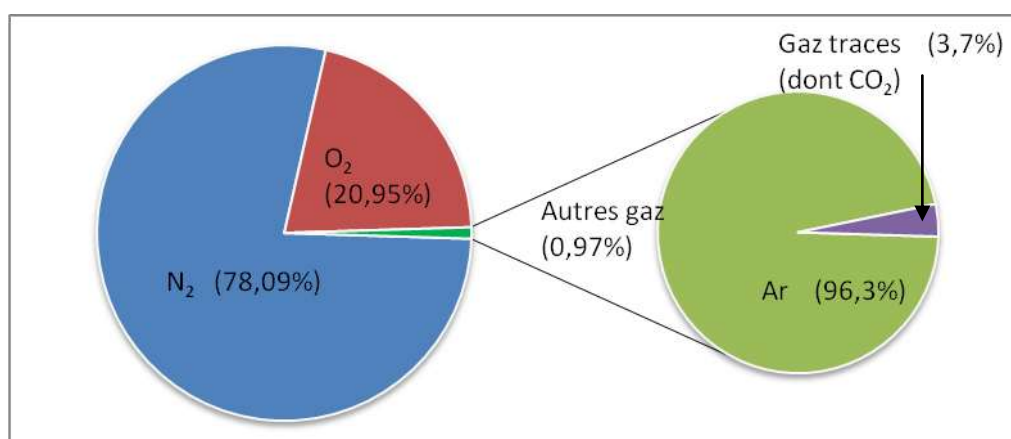


FIG. 1.1. Composition principale de l'atmosphère terrestre [Delmas 2006, Liang 2013].

Certains de ces GES, qui ont un impact considérable sur les changements climatiques (voir **paragraphe 1.2.2**), ont des concentrations très variables comme la vapeur d'eau (H_2O) ou encore l'ozone (O_3). En effet, l'eau existe sous les trois états microphysiques (solide, liquide et gazeux) sur notre planète en raison des températures variables selon les endroits où l'on se trouve sur le globe. L'ozone, ainsi que le CO_2 jouent, quant à eux, un rôle très important dans l'apparition et la conservation de la vie sur Terre. D'autres constituants sont présents dans l'atmosphère tels que les aérosols ou d'autres gaz qui n'ont pas été présentés ici. Toutefois, ces éléments ont eux aussi des impacts importants sur la biodiversité ou encore sur le climat.

1.1.1.2. Les principaux cycles chimiques ayant lieu dans l'atmosphère

Deux couches atmosphériques nous intéressent particulièrement pour comprendre les mécanismes chimiques qui ont lieu dans l'atmosphère: la troposphère dans laquelle nous vivons et émettons des polluants, et la stratosphère contenant la couche d'ozone qui nous protège des UV nocifs. Dans ces deux couches, la chimie va être différente et aura des impacts très différents pour les écosystèmes et la biodiversité.

Dans la stratosphère, nous allons principalement nous intéresser aux processus chimiques déterminant l'équilibre naturel de l'ozone et aux perturbations dues à l'activité humaine provoquant sa destruction et donc la formation de ce que l'on appelle communément « le trou de la couche d'ozone ». En effet, l'ozone stratosphérique est crucial pour le maintien de la vie à la surface de la Terre. C'est cette molécule qui permet l'absorption du rayonnement solaire entre 240 et 320 nm (UV-B, nocif et susceptible de détruire les structures moléculaires des organismes vivants) [Delmas 2006]. La formation de l'ozone stratosphérique est initialisée par la photodissociation du dioxygène (O_2) dans la haute stratosphère. Ensuite, les atomes d'oxygène formés vont se recombiner avec du dioxygène pour former O_3 . Ceci est décrit par le cycle de Chapman [Chapman 1930] mais celui-ci ne peut à lui seul expliquer la quantité et le profil de l'ozone (**figure 1.2.**) présent dans la stratosphère [Seinfeld 2006]. D'autres éléments viennent s'ajouter à ce cycle pour expliquer la destruction de l'ozone : ce sont des cycles catalytiques.

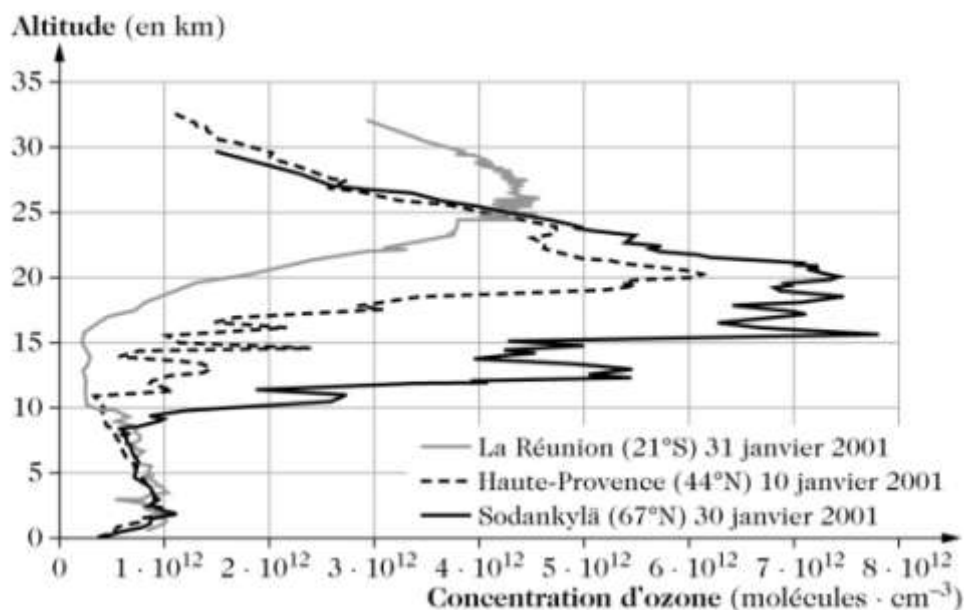
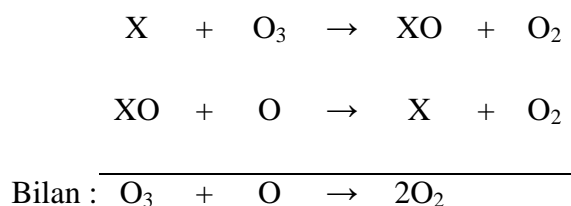


FIG. 1.2. Exemple de profils verticaux d’ozone en différents points du globe [Delmas 2006].

Ces cycles catalytiques peuvent être schématisés ainsi :



Les espèces X, souvent des radicaux, représentent alors les catalyseurs du cycle de réaction (ce sont des espèces minoritaires). Ces radicaux sont des espèces hydrogénés (de la famille des HO_x), azotés (de la famille des NO_x), chlorés (de la famille des ClO_x, introduits par les Chloro-Fluoro-Carbures (CFCs)) ou bromés (de la famille des BrO_x). Ils vont être actifs dans la destruction de l’ozone jusqu’à ce qu’ils soient piégés par des espèces moins réactives : les espèces réservoirs. Ces dernières sont très souvent solubles dans l’eau et vont donc pouvoir être éliminées par dépôt humide. Il existe une espèce particulièrement stable dans la basse stratosphère : le nitrate de chlore (ClONO₂). Pendant l’hiver polaire, cette espèce va pouvoir donner lieu à un autre type de chimie : la chimie hétérogène. Cette chimie est surtout efficace au niveau des pôles. Des nuages, appelés nuages stratosphériques polaires (PSC, Polar Stratospheric Clouds), se forment à très basse température (inférieure à -78°C) et c’est en leur sein que va avoir lieu cette chimie. Ces nuages vont se déplacer pendant l’hiver à des altitudes d’environ 15 km et au printemps, en se réchauffant, les espèces réservoirs vont

produire des atomes de chlore par photodissociation, actifs pour la destruction de l’ozone. C’est ce phénomène qui provoque « le trou d’ozone » observé au niveau des pôles.

Cependant, le protocole de Kyoto visant à réduire certains polluants dont les CFCs, a permis de limiter cet effet depuis quelques années. Principales sources de chlore dans la stratosphère, les CFCs ne sont maintenant plus émis et leurs concentrations diminuent peu à peu grâce au protocole de Montréal (1987) et à ses amendements successifs. Malheureusement, leur temps de vie dans l’atmosphère étant long, il faudra encore plusieurs décennies pour voir un réel effet sur les processus de destruction d’ozone. Malgré tout, nous commençons à observer une remontée de la concentration d’ozone stratosphérique depuis les années 1990, même si ce phénomène semble très variable d’une année à l’autre [Delmas 2006].

C’est dans la troposphère que les plus importantes interactions entre les composés atmosphériques et la biosphère ont lieu selon un ensemble de processus physico-chimiques complexes. En effet, cette chimie est alimentée par les émissions provenant de la surface, d’origine naturelle ou anthropique, et par les composés présents dans l’atmosphère. Toutes les espèces chimiques sont soumises à la dynamique de l’atmosphère et un processus global de chimie transport se met ainsi en place.

Les gaz traces peuvent influencer fortement les équilibres photochimiques et chimiques [Monson 2001]. Ces espèces, dont la concentration (faible) dépend des conditions climatiques, de l’ensoleillement et de la situation géographique [Crutzen 1998], vont être notamment oxydées dans la troposphère [Monson 2001]. Beaucoup de ces composés sont issus de sources naturelles mais d’autres, comme les oxydes d’azote (NO_x), sont générés par l’activité humaine. Ces polluants, émis directement dans l’atmosphère, sont alors appelés polluants primaires en opposition aux polluants dits secondaires qui vont être produits par des réactions chimiques et photochimiques dans cette partie de l’atmosphère.

En effet, bien que le flux lumineux arrivant dans la troposphère soit moins énergétique que celui observé dans les plus hautes couches de l’atmosphère, celui-ci est suffisant pour provoquer la photodissociation de certains composés comme le dioxyde d’azote (NO_2). Ces photodissociations vont alors permettre l’apparition d’espèces réactives dans la troposphère qui vont réagir avec d’autres espèces pour former de nouveaux polluants tel que l’ozone. A titre d’exemple, la **figure 1.3.** montre, de façon schématique, les principaux processus chimiques qui mènent à la formation de l’ozone troposphérique. On peut voir que beaucoup de composés sont impliqués dans les cycles, principalement des composés organiques

volatiles (COV) et des COV oxydés mais aussi l'acide nitrique (HNO_3), le peroxyde d'hydrogène et les radicaux HO_x/NO_x .

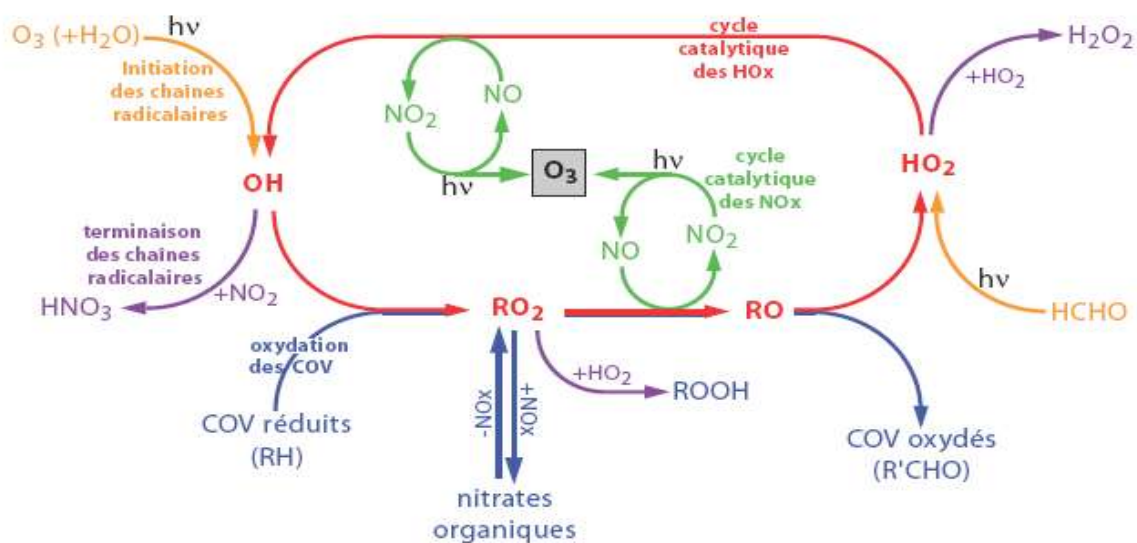


FIG.1.3. Principaux mécanismes chimiques permettant la formation de l'ozone troposphérique (selon [Delmas 2006, Seinfeld 2006]).

On peut certainement dire que la chimie dans la troposphère est une chimie très complexe faisant intervenir des centaines d'espèces et dans laquelle jouent différents paramètres tels que le transport des espèces, à plusieurs échelles spatio-temporelles, le flux actinique qui détermine les taux de photoréactions et bien évidemment la température. Cette chimie se déroule en phase gazeuse homogène mais aussi en phase condensée (chimie hétérogène).

1.1.2. La physique de l'atmosphère

1.1.2.1. Les couches atmosphériques

L'atmosphère est une enveloppe autour de la Terre que l'on peut diviser en plusieurs couches aux caractéristiques bien différentes. Il y a quatre couches principales. Ces différentes couches vont avoir des propriétés différentes ainsi que des « utilités » différentes pour le maintien de la vie sur Terre. C'est ce que nous allons décrire dans cette partie. La **figure 1.4.** montre le profil vertical de température de l'atmosphère terrestre permettant de séparer ces différentes couches. En effet, ces couches, appelées « sphères », ont un profil de température dont le gradient reste du même signe. Entre ces sphères, des zones sont représentées avec un gradient de température nulle (la température varie peu sur une certaine

hauteur de couche) montrant ainsi un changement de « sphère ». Ce sont les zones appelées « pauses ».

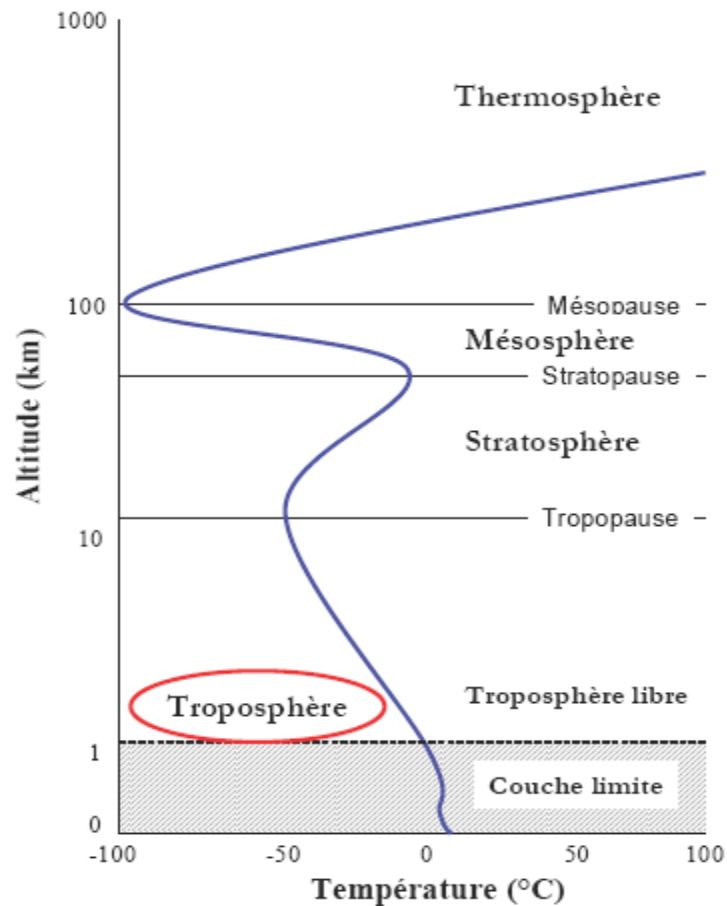


FIG. 1.4. Profil vertical de température et les différentes couches atmosphériques (d'après [\[Liang 2013\]](#)).

La première couche est la plus proche de la surface : la troposphère. Elle est caractérisée par un gradient de température négatif (la température diminue lorsque l'altitude augmente) permettant le mouvement des masses d'air dans cette couche. Par conséquent, on peut y rencontrer la plupart des processus météorologiques. Ce gradient est relativement constant et égal à environ 6°C par km sur toute la hauteur de la troposphère et ainsi, on passe d'une température de 13°C au sol à une température de -56°C à la tropopause (zone de séparation entre la troposphère et la couche supérieure). Cette séparation a lieu à une altitude d'environ 12 km (selon notre position sur le globe). Près du sol, l'air est réchauffé par le rayonnement terrestre et nous avons donc l'apparition d'une inversion du gradient sur le premier kilomètre. Ce gradient évolue au cours de la journée et on observe donc une évolution cyclique jour/nuit, appelé cycle diurne [\[Ketzler 2014\]](#).

Cette zone d'inversion de gradient proche du sol est appelée la couche limite atmosphérique (CLA). La CLA est composée de deux parties comme le montre la **figure 1.5** : la couche de surface en contact avec le sol et dans laquelle les polluants primaires vont être émis et la couche de mélange, zone de turbulence permettant l'homogénéisation et l'entraînement dans la troposphère des polluants pendant la journée. La nuit, la température refroidit et une couche plus fine se met en place au dessus de la couche de surface : il s'agit de la couche limite stable nocturne. Au dessus de cette couche, la couche résiduelle, chargée en polluants de la veille, peut alors être entraînée dans la troposphère libre dès le lever du Soleil avant même que de nouveaux polluants soient émis. La CLA a une hauteur comprise entre 1 et 2 km selon les saisons.

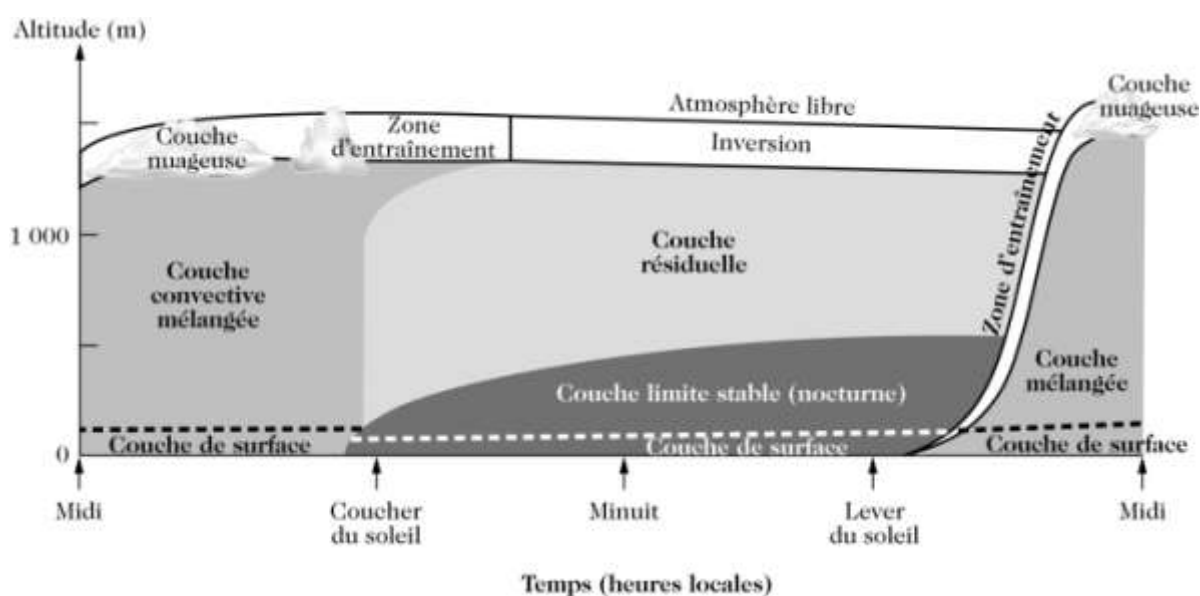


FIG. 1.5. Schéma de la couche limite atmosphérique. On remarque l'évolution de cette couche avec le temps (réchauffement dû au rayonnement solaire) [Delmas 2006].

Au dessus de la CLA, on a ce que l'on appelle la troposphère libre en raison du fait qu'elle n'est pas influencée directement par le sol. Néanmoins, dans cette zone atmosphérique, les polluants ont été introduits par les turbulences de la CLA et vont alors pouvoir être transportés. Ici, le mouvement des masses d'air n'est plus soumis au frottement terrestre et il y a donc une homogénéisation des concentrations sur toute la surface du globe. Ce sont les vents géostrophiques qui permettent ceci et de ce fait, le transport vers la couche atmosphérique supérieure est très limité.

C'est au dessus de la tropopause que la stratosphère débute. Dans cette partie de l'atmosphère, on remarque que la température augmente avec l'altitude. Cette couche est donc

stable et le mouvement des masses d'air y est limité. C'est ici (vers 20 km) que l'on trouve la couche d'ozone, indispensable au maintien de la vie en la protégeant du rayonnement ultraviolet (UV) nocif pour celle-ci. En effet, 90% de la quantité totale d'ozone est présente dans cette zone. Sa présence explique aussi l'augmentation de température dans cette zone à cause des réactions exothermiques que provoque la photodissociation de l'ozone, permettant d'atteindre 270 K à la stratopause qui se trouve à une altitude de 50 km environ.

Toutes les molécules et particules de l'atmosphère terrestre sont soumises à la force de gravité ce qui a pour effet une répartition inégale de la masse de l'atmosphère sur toute sa hauteur. En effet, plus de la moitié des molécules se trouvent sous sa hauteur d'échelle (environ 7 km d'altitude). La hauteur d'échelle notée H , peut alors être définie par :

$$H = \frac{RT}{Mg} \quad (1.1)$$

où R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,3144621 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température de l'atmosphère en Kelvin, M la masse molaire de l'air ($M = 28,965338.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$) et g la constante gravitationnelle ($g = 9,80665 \text{ m.s}^{-2}$). De plus, 99% de la masse totale de l'atmosphère est comprise dans les deux premières couches décrites ci-dessus.

La mésosphère est présente au-dessus de la stratosphère. Dans cette couche, l'émission infrarouge du CO_2 provoque une diminution de température. On atteint alors un minimum de -80°C (193 K) à 80 km d'altitude. C'est dans cette couche que la densité moléculaire devient assez importante pour que les poussières et les petits corps venant de l'espace s'enflamment à cause de la friction de l'air : ce sont les étoiles filantes.

La dernière couche atmosphérique est la thermosphère. Il s'agit de la plus haute et la plus étendue des couches. En effet, elle disparaît graduellement dans l'espace et peut s'étendre sur plusieurs milliers de kilomètres. Dans cette zone, la pression devient de plus en plus faible. On y observe un réchauffement dû à l'échauffement de l'atmosphère par le rayonnement solaire UV de longueur d'onde inférieure à 175 nm (ultraviolet du vide). Ce rayonnement étant très énergétique, les molécules sont ionisées dans cette zone de l'atmosphère et on peut donc distinguer une sous-couche en bas de la thermosphère : l'ionosphère. L'ionosphère est importante pour l'activité humaine puisqu'elle permet la réflexion des ondes radio et ainsi la communication entre des régions éloignées.

Une autre division de l'atmosphère est proposée dans la Réf. [\[Brasseur 1984\]](#). Celle-ci est basée sur la composition chimique et l'état dynamique des constituants atmosphériques.

On repère alors deux zones :

- une zone où la composition volumique des principaux constituants est relativement constante : l'homosphère.
- une zone où les constituants peuvent se séparer sous l'effet de la diffusion : l'hétérosphère.

La séparation entre ces deux zones n'est pas bien définie mais se trouve aux alentours de 100 km d'altitude. Cette division est moins répandue que celle définie par le profil vertical de température mais elle peut devenir utile lorsque l'on s'intéresse aux processus chimiques et donc aux concentrations relatives des composants atmosphériques.

1.1.2.2. L'effet de serre

L'effet de serre est l'échauffement de l'atmosphère terrestre causé par la présence des GES qui retiennent la chaleur par absorption du rayonnement infrarouge thermique émis par la surface de la Terre. De ce fait, les GES empêchent partiellement la déperdition d'énergie du système atmosphérique vers l'espace.

L'effet de serre est un phénomène atmosphérique naturel qui permet de maintenir la Terre à une température suffisante pour que l'eau reste à l'état liquide. Sous cet état, l'eau est considérée comme une condition indispensable pour le développement et le maintien de la vie. En effet, la température moyenne de la Terre résulte d'un équilibre entre le flux de rayonnement que la Terre reçoit du Soleil et le flux de rayonnement infrarouge (IR) réémis vers l'espace. Sans l'effet de serre, la température de surface de la Terre serait aux alentours de -18°C. Il permet d'augmenter cette température à +15°C en absorbant une partie du rayonnement IR émis par la surface pour le renvoyer vers celle-ci comme le montre la **figure 1.6**. Malheureusement, l'augmentation des concentrations des GES, principalement due à l'activité humaine, provoque un renforcement de l'effet de serre, ce qui présente un danger pour les écosystèmes et la Terre [\[Bernstein 2008\]](#).

En effet, l'équilibre du bilan radiatif terrestre est affecté par l'amplification de l'effet de serre ce qui provoque des changements climatiques importants et une augmentation de la température à la surface de la Terre [\[Bernstein 2008\]](#). Depuis la révolution industrielle, l'augmentation des GES est considérable. Par exemple, la concentration de CO₂ est passée de

280 ppm (partie par million) à 380 ppm en 150 ans. Certaines conséquences du changement climatique sont déjà visibles aujourd'hui, comme la montée des océans de l'ordre de 3,1 mm/an entre 1993 et 2010 principalement due à la dilatation thermique et à la fonte des glaciers et de la banquise ; des événements climatiques extrêmes comme la tempête de 1999 ou la canicule de 2003 [Stocker 2013]. Un réchauffement de 0,5°C à 0,7°C est aussi observé dans l'atmosphère [Bernstein 2008] comme le montre la **figure 1.7.a**.

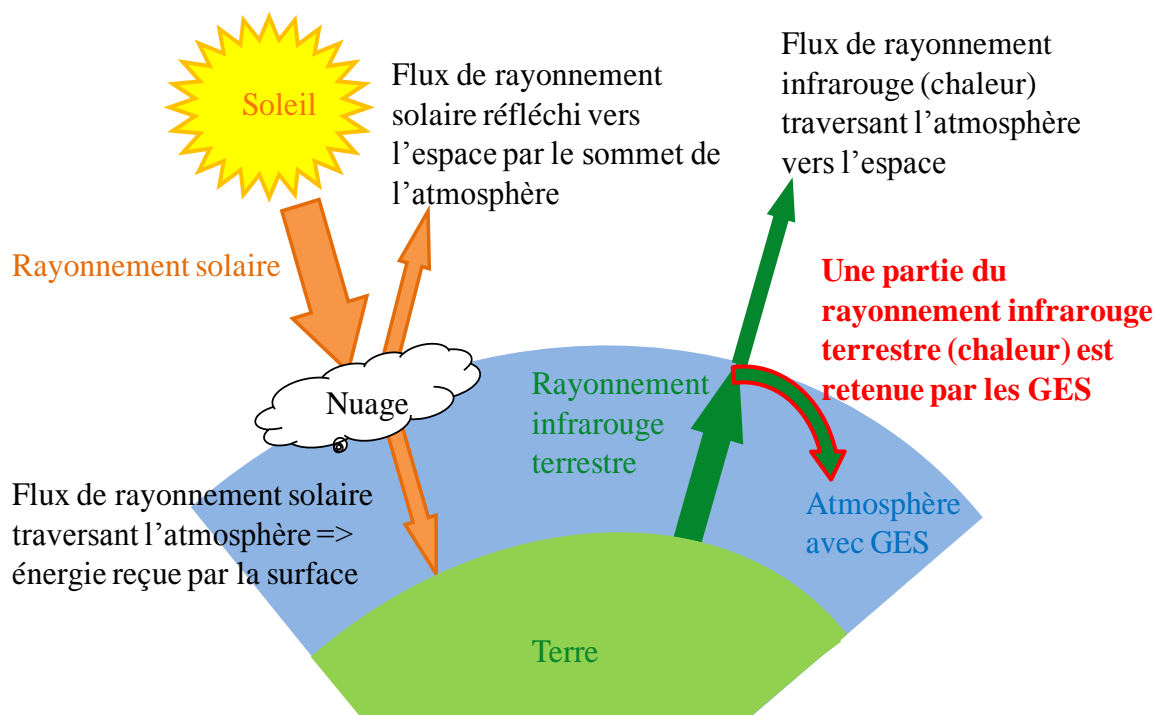


FIG. 1.6. Principe de l'effet de serre.

A terme, ces changements pourraient avoir des conséquences dramatiques comme la disparition d'espèces dans le règne animal (par exemple la disparition de la banquise équivaut à la destruction de l'habitat naturel des ours blancs) mais aussi sur les êtres humains (problème de sécheresse, inondations de terrains côtiers...) [Stocker 2013].

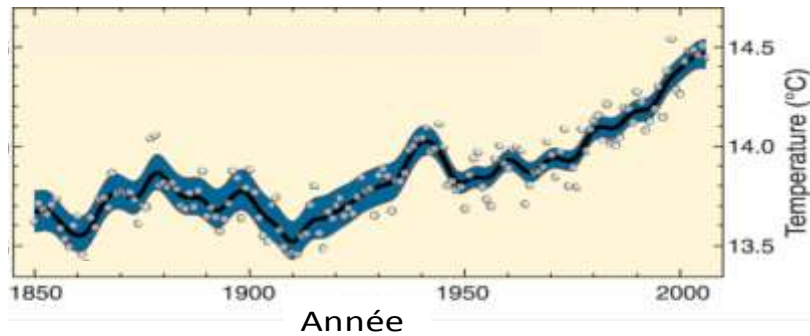


FIG. 1.7.a. Variation annuelle moyenne de la température de surface entre 1860 et 2005 [Bernstein 2008]. Les points représentent les mesures de température alors que la ligne noire représente la température modélisée. La zone bleue correspond à la marge d'erreur du modèle utilisé.

Sur la **figure 1.7.b.**, on observe aussi que l'augmentation de température moyenne à la surface n'a jamais été aussi rapide au cours des 1000 dernières années. En effet, sur cette figure, on peut observer une variation faible de la température jusqu'en 1850 environ, et une augmentation rapide de la température depuis la révolution industrielle (1840). Même si les relevés de température avant 1850 (déduites des rapports $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ observés dans les carottes de glace) restent entâchés de barres d'erreurs importantes, cette augmentation rapide observée depuis l'ère industrielle laisse à penser que l'Homme et son activité intensive sont responsables de l'amplification de l'effet de serre que connaît actuellement notre planète, provoquant ainsi son réchauffement.

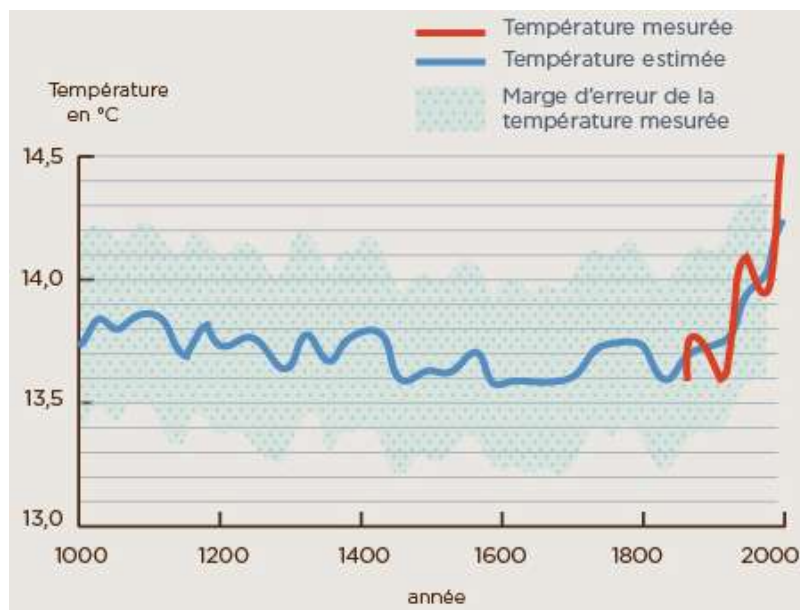


FIG. 1.7.b. Variation annuelle moyenne de la température de surface au cours du dernier millénaire dans l'hémisphère Nord (d'après [Bernstein 2008]).

Ces observations sont en corrélation avec le forçage radiatif exercé par les GES d'origine anthropique comme le montre la **figure 1.8**. En effet, on peut voir sur cette figure que ces composants provoquent un forçage positif de l'ordre de $1,5 \text{ W.m}^{-2}$.

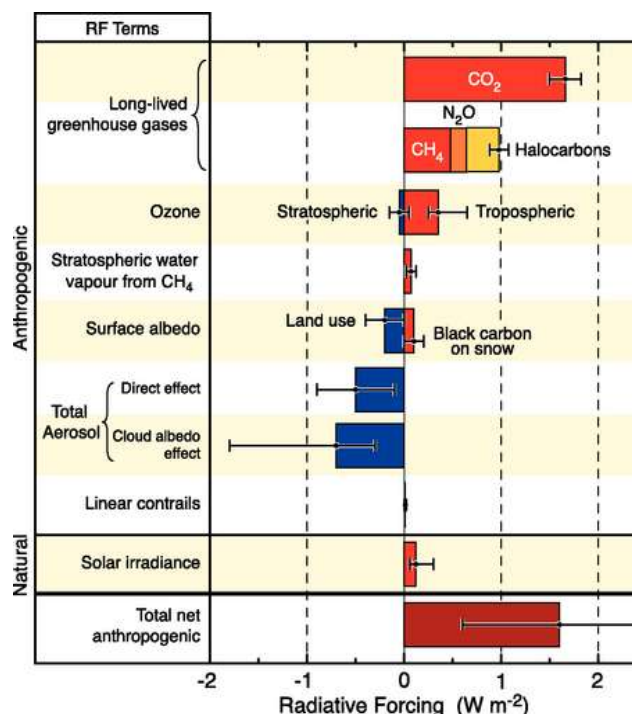


FIG. 1.8. Forçage radiatif des différents composants atmosphériques d'origine anthropique ([Bernstein 2008]).

1.2. L'impact de l'activité humaine

1.2.1. Les polluants atmosphériques

La pollution atmosphérique est une altération de la qualité de l'air due à une ou plusieurs substances ou particules à des concentrations et durant des temps suffisants pour créer des effets toxiques pour la santé humaine ou ayant des impacts sur les écosystèmes. Cette pollution peut être d'origine naturelle (volcanisme, érosion des roches, émissions biogéniques, feux de biomasse...) ou d'origine anthropique (industrie, transport,...). Les émissions de polluants liées à l'activité humaine sont souvent locales et proches des zones urbaines. Les émissions de polluants biogéniques sont souvent plus diffuses, émises sur de plus large zones.

Il existe plus d'une centaine de polluants et même si certains peuvent provoquer une nuisance visuelle (comme les particules fines) ou odorante (comme les gaz d'échappement), la plupart de ces polluants sont incolores, inodores et invisibles aux concentrations

habituelles. Des normes ainsi qu'une surveillance constante ont été imposées pour certains de ces gaz : ce sont les traceurs de la pollution atmosphérique.

Les principaux polluants atmosphériques [Delmas 2006, Finlayson-Pitts 2000] sont :

L'ozone troposphérique (O_3) : contrairement à l'ozone stratosphérique qui est essentiel à la vie sur Terre, l'ozone troposphérique est un gaz à effet de serre ayant un effet néfaste sur la santé [Koren 1989, Devlin 1991] et la végétation [Fuhrer 1997]. C'est un polluant dit secondaire parce qu'il se forme par réaction chimique de deux types de polluants primaires : les NO_x et les COV sous l'effet du rayonnement solaire.

Le monoxyde de carbone (CO) : ce polluant est signe d'une combustion incomplète. Le CO est produit surtout dans les sites urbains par l'utilisation des moteurs à combustion ou lors de l'utilisation d'appareils de chauffage mal entretenus (surtout en hiver). Ce gaz est inodore et incolore mais toxique. Il est à l'origine de centaines de morts chaque année en France [sante.gouv.fr]. Il participe aussi à la formation de l'ozone troposphérique.

Les oxydes d'azote (NO_x) : la famille des NO_x comprend le dioxyde d'azote (NO_2), le monoxyde d'azote (NO) et le protoxyde d'azote (N_2O). Ce dernier est le plus abondant des NO_x dans l'atmosphère [Delmas 2006]. Ce sont des polluants d'origine anthropique produits lors de la combustion (particulièrement à haute température) des carburants (transport) ou de combustibles (chauffage). Le monoxyde d'azote est un polluant primaire ayant une durée de vie relativement courte et il va, en réagissant avec le dioxygène de l'air, produire du dioxyde d'azote. Celui-ci est donc un polluant primaire, directement émis lors des combustions, mais aussi secondaire. Les NO_x sont principalement à l'origine des pluies acides, des aérosols organiques secondaires (AOS) mais sont aussi importants dans la formation de photo-oxydants tel que l'ozone. Ils ont donc un rôle indirect dans l'effet de serre.

Les Composés Organiques Volatiles (COV) : les COV sont des polluants qui peuvent être naturels (émis par les plantes ou la fermentation) ou produits par l'homme (raffinage, émanation des solvants organiques, combustion incomplète). Selon la substance produite, les COV peuvent être non toxiques ou au contraire fortement toxiques, voire cancérigènes. Tout comme les NO_x , ce sont des acteurs indirects de l'effet de serre en permettant la formation de composés comme l'ozone.

Le dioxyde de soufre (SO_2) : produit dans les environnements industrialisés et par les bateaux diesel, le SO_2 est un polluant provenant de la combustion de carburants et de combustibles soufrés. Il est aussi à l'origine des pluies acides et des AOS tout comme les NO_x .

L'ammoniac (NH_3) : la production de ce polluant naturel est causée par l'agriculture et principalement l'élevage intensif. En trop grande concentration, l'ammoniac provoque l'acidification des sols (cycle de l'azote) et donc de graves dommages sur la végétation et l'écosystème en général. Il est aussi un des initiateurs des AOS.

Les aérosols : ce sont les particules liquides ou solides en suspension dans l'air. D'origine anthropique (suies de combustion, fumées d'industrie, transports, ...) ou naturelle (embruns marins, érosion, poussières désertiques, AOS biogéniques, ...), il en existe de différentes sortes ayant des propriétés physiques et chimiques très différentes. Leurs tailles varient de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres, les particules les plus fines étant les plus dangereuses pour la santé [Kreyling 2003]. Ces particules peuvent aussi être à l'origine d'une visibilité réduite en lien avec leur concentration.

1.2.2. Les gaz à effet de serre

Les GES représentent moins de 1% de notre atmosphère. Malgré leur concentration faible, ces gaz représentent un réel danger pour notre planète et ils sont donc réglementés et leur concentration est mesurée par des organismes comme AirParif pour la qualité de l'air dans la région Ile-de-France.

Comme expliqué précédemment, les GES ont la capacité d'absorber une partie du rayonnement IR émis par la Terre. Ces propriétés d'absorption sont dues à la structure interne des molécules permettant d'absorber des photons dont l'énergie correspond à l'écart entre deux niveaux d'énergie de la molécule concernée (cf. **Chapitre 2**).

Le **tableau 1.1.** présente les principaux GES que l'on peut observer dans la troposphère ainsi que leurs sources. On remarque que le CO_2 est le gaz le plus abondant parmi les GES. De plus, ce gaz n'a pas que des sources naturelles et l'activité humaine ne fait qu'augmenter sa concentration comme le montre ce tableau. C'est pour cela, et à cause de sa concentration élevée qui ne cesse de croître actuellement, que le CO_2 est le gaz à effet de serre le plus important. Il est donc nécessaire de connaître avec précision les propriétés physico-chimiques du CO_2 afin de connaître précisément son impact sur l'environnement. Notons que le CO_2 sert aussi de référence pour le pouvoir d'absorption du rayonnement IR des autres GES.

Depuis l'ère industrielle, ces GES n'ont fait qu'augmenter. En effet, le développement des technologies utilisant les énergies fossiles, telles que le charbon puis le pétrole et le gaz, a provoqué des émissions massives de GES tels que le CO_2 comme le montre la **figure 1.9**. Sur

cette figure, on remarque qu'avant l'ère industrielle, les concentrations de ces trois GES (CO_2 , CH_4 , N_2O) restent constantes et augmentent très vite dès le début de cette ère. La concentration de CH_4 a été doublée en 150 ans. Pour le CO_2 et le N_2O on observe une augmentation de près de 15% durant la même période (80 ppm pour le CO_2 et 40 ppb pour N_2O). Ces augmentations ont alors des impacts directs dans les cycles biogéochimiques naturels (tels que celui du carbone) et ceci est accentué par la déforestation massive de certaines régions.

Certains gaz ont un pouvoir absorbant très important. Prendre conscience de leurs effets et instaurer des protocoles à l'échelle mondiale est un enjeu majeur pour en diminuer les concentrations. Par exemple, les CFCs ont été interdits en 1987 par le protocole de Montréal et depuis leurs concentrations diminuent progressivement. Néanmoins, la durée de vie de ce type de gaz est très longue dans l'atmosphère (entre 60 et 110 ans). Une réglementation visant à réduire d'autres GES d'origine anthropique a, quant à elle, été signée en 1997 par 180 pays : le protocole de Kyoto. Ce protocole vise à réduire les émissions de gaz à effet de serre au niveau international afin de lutter contre les changements climatiques. Les GES concernés par ce protocole sont : le CO_2 , le N_2O , le CH_4 ainsi que trois groupes de gaz fluorés (HFC [hydrofluorocarbones], PFC [hydrocarbures perfluorés] et SF_6 [hexafluorure de soufre]). Malheureusement, les Etats-Unis, responsables d'un quart des émissions des GES, n'ont toujours pas signé ce protocole à l'heure actuelle.

TAB. 1.1. Les principaux gaz à effet de serre [Solomon 2007, Stocker 2013].

	Concentration (ppt)		Forçage radiatif exercé (W.m ⁻²)		Sources principales	Pouvoir d'absorption du rayonnement IR [Stocker 2013]
Espèces chimiques	2011	2005	2011	2005		
CO ₂	391.10 ⁶ ± 0.2	379.10 ⁶	1.82 ± 0.19	1.66	Volcan, Biodégradation, Combustibles fossiles, déforestation	1
CH ₄	1803.10 ³ ± 2	1774.10 ³	0.48 ± 0.05	0.47	Marécage, Océans, Combustibles fossiles, rizières, élevages	32
N ₂ O	324.10 ³ ± 0.1	319.10 ³	0.17 ± 0.03	0.16	Océan, Cycle de l'azote, Agriculture, déforestation	160
CFC-11	238 ± 0.8	251	0.062	0.065	Aérosols, gaz réfrigérant, mousses isolantes	3800
CFC-12	528 ± 1	542	0.17	0.17		8100
CFC-13	2.7		0.0007			10800
CFC-113	74.3 ± 0.1	78.6	0.022	0.024		4800
CFC-115	8.37	8.36	0.0017	0.0017		5310
HCFC-22	213 ± 0.1	169	0.0447	0.0355	Gaz de remplacement des CFCs	1500
HCFC-141b	21.4 ± 0.1	17.7	0.0034	0.0028		2250
HCFC-142b	21.2 ± 0.2	15.5	0.0040	0.0029		1800
HFC-23	24.0 ± 0.3	18.8	0.0043	0.0034	Aérosols, gaz réfrigérant, mousses isolantes	11700
HFC-32	4.92	1.15	0.0005	0.0001		650
HFC-125	9.58 ± 0.004	3.69	0.0022	0.0008		2800
HFC-134a	62.7 ± 0.3	34.3	0.0100	0.0055		1300
HFC-143a	12.0 ± 0.1	5.6	0.0019	0.0009		3800
HFC-152a	6.4 ± 0.1	3.4	0.0006	0.0003		140
SF ₆	7.28 ± 0.03	5.64	0.0041	0.0032	Bombes aérosols	23900
NF ₃	0.9	0.4	0.0002	0.0001	Cristaux liquides des écrans plats	12300
CF ₄	79.0 ± 0.1	75.0	0.0040	0.0036	Industrie	6500
C ₂ F ₆	4.16 ± 0.02	3.66	0.0010	0.0009	Industrie	9200
CH ₃ CCl ₃	6.32 ± 0.07	18.32	0.0004	0.0013	Industrie	506
CCl ₄	85.8 ± 0.8	93.1	0.0146	0.0158	Industrie	1400

En comparant les **figures 1.7.b. et 1.9.** on remarque que l'augmentation brusque de la température coïncide avec l'augmentation des polluants ayant la capacité d'absorption du rayonnement. On peut alors en déduire que le réchauffement climatique et l'effet de serre sont renforcés par l'Homme en raison de ses activités et technologies de plus en plus avancées fonctionnant aux énergies fossiles (combustion de charbon, pétrole et gaz) [Ducroux 2004].

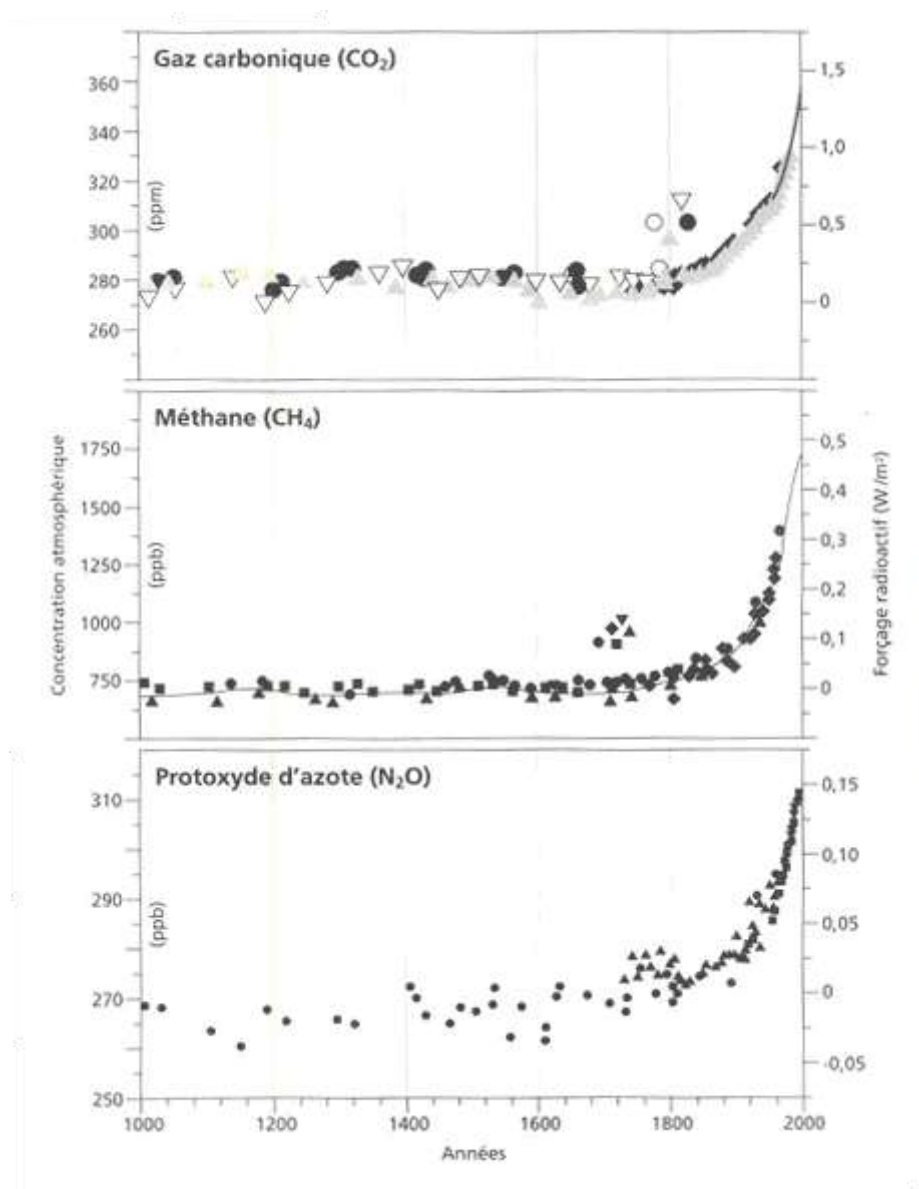


FIG. 1.9. Evolution des teneurs atmosphériques du CO_2 , CH_4 et N_2O au cours des 1000 dernières années [Ducroux 2004].

1.3. L'observation de l'atmosphère terrestre

La qualité de l'air, la couche d'ozone, l'impact des espèces chimiques et des aérosols rejetés par l'activité humaine et les modifications globales de l'environnement atmosphérique

qui en résultent, constituent la motivation principale pour l'observation et l'étude scientifique de l'atmosphère. La spectroscopie infrarouge est un outil puissant permettant la mesure précise de composants traces dans l'atmosphère grâce à leurs signatures spectrales caractéristiques. Elle nous permettra d'obtenir les informations nécessaires à la modélisation de l'évolution future de l'atmosphère.

1.3.1. Les différents types d'observation

Pour pouvoir comprendre les phénomènes atmosphériques, l'étude de l'atmosphère à différents altitudes est nécessaire. Pour cela, différentes méthodes sont utilisées que l'on peut classer en fonction de leurs types (*in-situ* ou à distance), de la technique spectroscopique utilisée mais aussi de la plate-forme à partir de laquelle elles sont mises en œuvre [Camy-Peyret 2001].

1.3.1.1. Les mesures optiques *in-situ*

Les mesures *in-situ* sont des mesures pour lesquelles l'instrument accède directement à la masse d'air étudiée. Ce sont donc des mesures locales qui sont effectuées.

Au niveau du sol, les mesures de qualité de l'air sont souvent réalisées par des méthodes chimiques mais la spectroscopie peut aussi être utilisée dans les régions UV/vis ou IR [Camy-Peyret 2001]. Ces mesures reposent sur l'analyse spectrale d'un rayonnement source à spectre continu qui va être absorbé le long d'un trajet optique par les molécules présentes dans l'atmosphère sondée. L'absorption ainsi mesurée est alors modélisée afin de déterminer la concentration des différentes espèces abondantes.

Les mesures *in-situ* peuvent aussi être effectuées en avion ou en ballon. Comme les gaz traces à mesurer ont des concentrations s'étendant du ppm au ppb (partie par milliard), le trajet optique nécessaire pour obtenir des mesures où l'absorption est supérieure au rapport signal sur bruit est alors important : l'utilisation de cellules à réflexions multiples est indispensable. Pour les avions, une prise d'air et une circulation dans la cellule d'absorption sont mises en place. L'analyse spectroscopique des constituants de l'atmosphère présents dans la cuve est alors réalisée soit par spectrométrie à transformée de Fourier dans l'IR soit par spectrométrie à diode laser accordable [Camy-Peret 2001]. Les avions utilisés pour ce genre de mesure sont des avions de ligne [Cho 1999, Gierens 1999], des avions commerciaux adaptés à la recherche atmosphérique (altitude de vol entre 10 et 12 km) [Goode 2000, Schilling 1999], ou des avions spécialisés (ER-2, M-55) dans le but d'atteindre la stratosphère

[Webster 1994]. Sous ballon, les cellules sont dépliables et directement ouvertes à l'air libre [Dufour 2004]. Dans ce cas, les mesures sont réalisées par spectroscopie à diode laser.

1.3.1.2. Les mesures actives à distance

Les mesures à distance permettent de déterminer les paramètres atmosphériques d'un milieu à partir de mesures effectuées à l'extérieur de ce milieu. Les plate-formes utilisées pour les mesures peuvent alors être au sol ou embarquées à bord d'avion, de ballons ou de satellites en fonction, entre autres, du domaine d'altitude que l'on souhaite sonder.

Les paramètres atmosphériques des mesures à distance peuvent être déduits soit par une méthode de sondage passif (cf paragraphes suivants) soit par une méthode de sondage actif. Dans ce dernier cas, le milieu considéré est excité à distance par un rayonnement électromagnétique. L'instrument mesure alors le rayonnement rétrodiffusé résultant de cette perturbation. Le rayonnement émis doit être suffisamment puissant afin que le rayonnement rétrodiffusé soit détectable. Cette technique est intégrée dans les RADAR (Radio Detection And Ranging) et les LIDAR (Light Detection And Ranging). Ces instruments peuvent aussi bien être installés au sol, dans des stations mobiles ou fixes [Duclaux 2002, Di Donfrancesco 2000] qu'embarqués sur avion ou ballon [Heaps 1982].

1.3.1.3. Les mesures passives à distance non-spatiales

Les méthodes passives de mesure à distance utilisent le rayonnement propre de l'atmosphère ou celui d'une source naturelle extérieure transmis ou rétrodiffusé par le milieu pour déterminer les paramètres atmosphériques.

Ces méthodes peuvent fournir des informations importantes sur la distribution des espèces par l'analyse spectroscopique du rayonnement absorbé, émis ou diffusé par l'atmosphère. Pour cela, il est nécessaire d'avoir un spectromètre opérant sur une plate-forme appropriée et de développer un algorithme performant pouvant, à partir des spectres observés, restituer de façon précise le profil vertical (ou la colonne totale) de l'espèce atmosphérique à mesurer [Brown 1992]. Pour cela, plusieurs méthodes sont à notre disposition.

Les mesures passives à distance à partir du sol

Ces mesures sont en général réalisées dans des stations d'observation à intérêt atmosphérique. On utilise beaucoup des spectromètres à transformée de Fourier dans l'IR proche ou moyen ainsi que des spectromètres à réseau dans l'UV-visible. Lorsque la mesure

est effectuée en absorption, le spectromètre vise une source lumineuse naturelle comme le soleil, la lune ou une étoile et l'atténuation de la lumière par des gaz atmosphériques est ainsi exploitée. Ce type de mesure est appelé « par occultation ». Les mesures par émission de l'atmosphère dans l'infrarouge thermique ou par diffusion (UV-visible) peuvent aussi avoir lieu. Les mesures en occultation solaire depuis le sol rendent possible l'établissement de tendances à moyen et long termes des espèces intéressantes pour la chimie atmosphérique sur un site d'observation stratégique grâce aux séries de mesures de longues durées [Wallace 1990, Rinsland 1991, Rinsland 1996, Zhao 2000, Rinsland 2000]. De plus, d'autres avantages sont à prendre en considération comme la possibilité de faire une étude à haute résolution (10^{-3} cm^{-1}), sur un très large domaine spectral (mesures simultanées de plusieurs espèces) et avec un rapport signal sur bruit (S/B) élevé. Il est aussi possible d'obtenir la colonne verticale d'une espèce en utilisant un algorithme d'inversion. Néanmoins, dans le cas des mesures à partir du sol, certains facteurs sont pénalisants :

- ✓ L'utilisation du Soleil comme source peut compliquer l'analyse de certaines espèces présente dans l'héliosphère comme le CO [Pougatchev 1995a].
- ✓ La résolution verticale intrinsèque est assez faible. On peut cependant accéder au profil de l'espèce recherchée grâce à l'analyse détaillée de la forme des raies observées à haute résolution spectrale [Kuntz 1999, Koide 1995, Pougatchev 1995a, Pougatchev 1995b].
- ✓ Pour des mesures dans la stratosphère, le rayonnement doit traverser toute la basse atmosphère, chargée en vapeur d'eau. Ceci limite donc les fenêtres d'observation dans le spectre électromagnétique et les mesures doivent être effectuées dans des fenêtres « transparentes » de l'atmosphère comme le montre la **figure 1.10**.

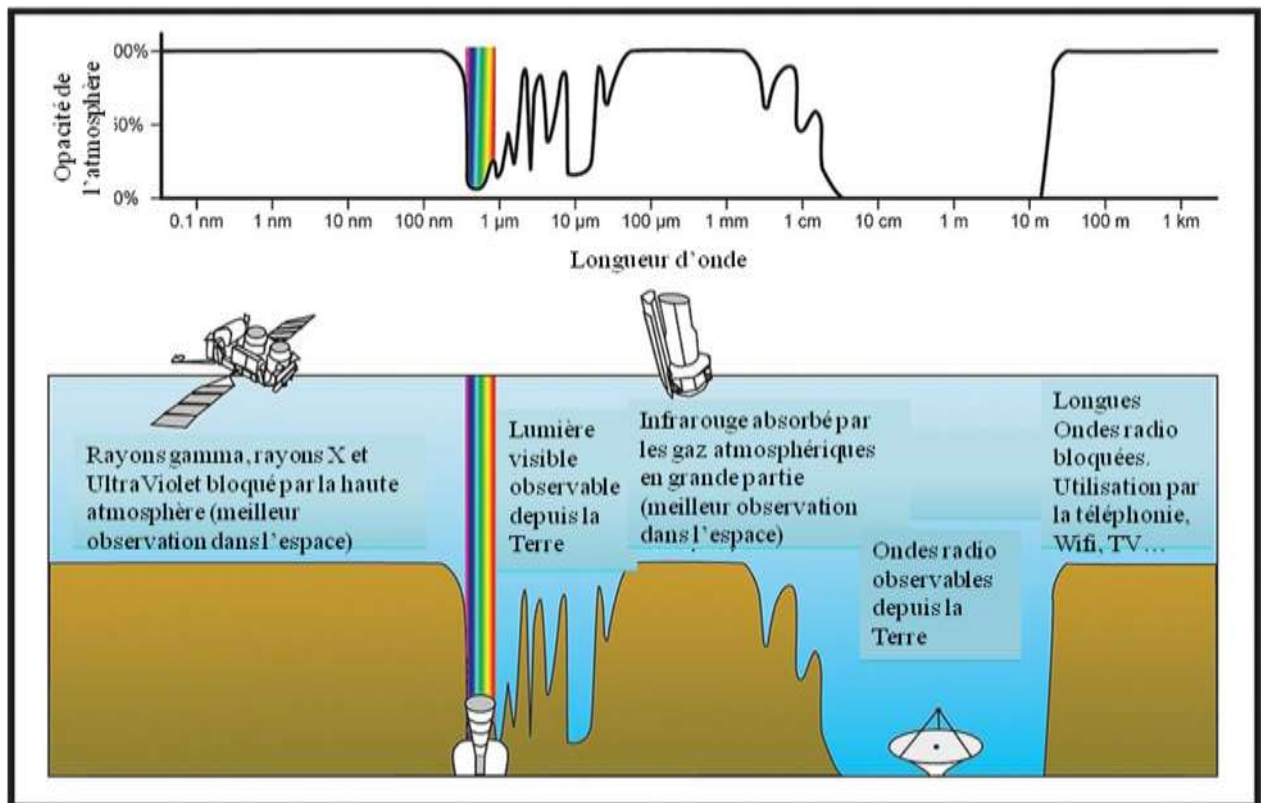


FIG. 1.10. Fenêtres atmosphériques du spectre électromagnétique.

Afin de compléter les informations collectées depuis le sol, des mesures sur des plate-formes aéroportées sont nécessaires.

Les mesures passives à distance à partir d'avion ou de ballon

Une plate-forme aéroportée sur laquelle un spectromètre à haute résolution est embarqué permet une meilleure observation pour les mesures à distance que depuis le sol. Pour ce type de mesures, les spectromètres embarqués sont les mêmes que ceux utilisés au sol. Par contre, un compromis entre une bonne résolution spectrale et les limitations d'espace, de masse et de puissance électrique imposées par ce type de plate-forme doit être trouvé pour réaliser des mesures de qualité. Les avantages et les inconvénients de ces techniques sont répertoriés dans le **tableau 1.2**.

TAB. 1.2. Résumé des avantages et des inconvénients des mesures en avion et en ballon utilisées [Dufour 2004].

Plate-forme	Avantages	Inconvénients
Avion	<ul style="list-style-type: none"> - couverture spatiale importante - bonne résolution horizontale - trajectoire contrôlée 	<ul style="list-style-type: none"> - domaine d'altitude restreint (10 – 20 km) - mesure ponctuelle - contrainte de vibration
Ballon	<ul style="list-style-type: none"> - grande gamme d'altitude (0 – 40 km) - résolution verticale élevée (limbe) 	<ul style="list-style-type: none"> - zone géographique limitée - mesure ponctuelle

Les mesures en ballon en occultation solaire permettent d'avoir accès à une meilleure information sur la distribution verticale des espèces grâce à la variation d'altitude du ballon lors de sa montée dans l'atmosphère. En effet, cette variation d'altitude du ballon entraîne une variation de la colonne observée le long de la ligne de visée. Ceci permet de restituer les profils verticaux des différentes espèces à l'aide d'une méthode d'inversion adaptée sur la zone géographique observée. Par contre, la majeure partie des informations récoltées provient de la masse d'air autour du ballon, les autres couches atmosphériques traversées par la ligne de visée étant des couches moins dense en molécules.

Toutes ces techniques permettent des mesures limitées dans l'espace et dans le temps. Ces méthodes ont donc une capacité très limitée pour l'obtention des profils verticaux des composants atmosphériques cibles sur tout le globe. C'est dans ce but que des appareils embarqués sur des satellites ont vu le jour.

1.3.1.4. Les mesures depuis l'espace

Afin d'avoir une visualisation plus globale de l'atmosphère terrestre, la mise en œuvre d'instruments embarqués sur satellite est nécessaire. Ceci permet de mieux comprendre le fonctionnement du système atmosphérique dans son ensemble ainsi que d'avoir accès à la composition de l'atmosphère à distance. Le premier système à avoir montré la voie dans le domaine de l'observation de l'atmosphère terrestre est le satellite UARS (Upper Atmosphere Research Satellite) mis en orbite en 1991 [Reber 1990]. Ce satellite utilisait alors une combinaison de plusieurs sondeurs embarqués sur une même plateforme pour l'observation de l'atmosphère terrestre. Les mesures satellitaires s'effectuent principalement selon deux types de géométries que l'on peut voir sur la **figure 1.11.** en fonction de ce que l'on souhaite

observer. Les observations au nadir (de l'arabe « nadir » = opposé) offrent une couverture globale de la Terre en quelques jours alors que la visée au limbe donne accès aux altitudes de la haute stratosphère et mésosphère qui ne sont pas accessible depuis le sol. Par contre, avec cette géométrie, la sensibilité des mesures dans les basses couches de l'atmosphère est limitée. Une des contraintes majeures des mesures spatiales est le temps de vie des appareils. En effet, la dégradation des instruments embarqués est inévitable et ceci peut affecter la qualité des mesures. Le temps de vie nominal des instruments est seulement de quelques années.

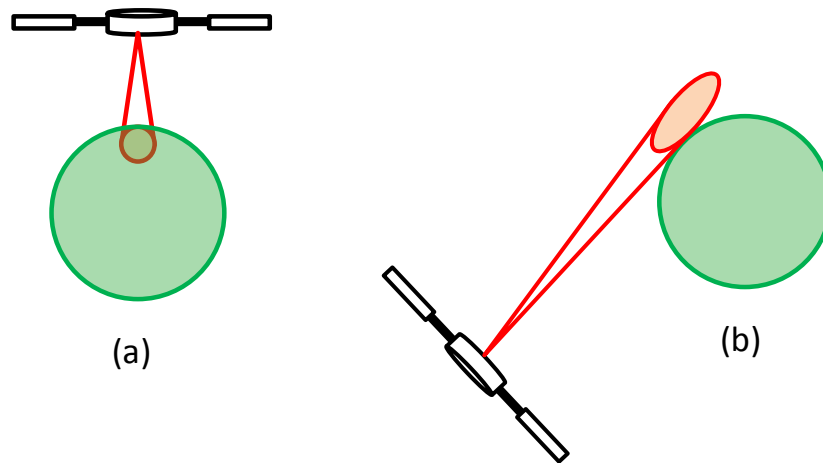


FIG. 1.11. Géométries des visées des mesures satellitaires. (a) Visée au nadir permettant une bonne résolution horizontale mais une résolution verticale limitée (b) Visée au limbe permettant une bonne résolution verticale mais une résolution horizontale limitée.

Les mesures de visée au nadir

Les visées au nadir permettent de travailler en mode d'émission thermique ou de rétrodiffusion solaire [Dufour 2004]. Elles offrent une bonne résolution horizontale déterminée par le champ de vue de l'instrument utilisé (de quelques dizaines à quelques centaines de kilomètres) et permettent une étude globale de la Terre en quelques jours. Cependant, les mesures de colonnes verticales et de profils verticaux sont limitées à une faible résolution. Pour ce type de visée, les régions spectrales dans lesquelles le rayonnement est fortement atténué fournissent de l'information sur les hautes couches de l'atmosphère alors que les régions où le rayonnement est faiblement atténué permettront de sonder jusqu'à la surface. De plus, si l'élargissement spectral des raies par la pression est bien connu, les basses couches de l'atmosphère où la pression est élevée pourront être sondées efficacement.

Les mesures de visée au limbe

La géométrie de visée au limbe, c'est-à-dire tangentiellement à l'atmosphère, est utilisée en mode d'émission ou d'absorption (occultation solaire, lunaire ou stellaire). Contrairement aux visées au nadir, les visées au limbe possèdent une bonne résolution verticale permettant d'obtenir facilement le profil vertical de la concentration des gaz traces dans l'atmosphère. Par contre, la résolution horizontale est assez faible. Afin de bien définir les profils, un balayage vertical « naturel » peut être effectué en occultation lors du coucher ou du lever du soleil. Cette méthode peut être réalisée de façon mécanique (à l'aide d'un miroir en rotation) pour les mesures en émission.

Lors des mesures au limbe, la majeure partie des informations récoltées provient de l'altitude tangente de la ligne de visée. En effet, c'est à cette altitude que le trajet optique va être le plus long et le rayonnement à cette altitude est celui qui aura traversé le plus de couches atmosphériques.

1.3.2. Observation du dioxyde de carbone

Le CO₂ est beaucoup étudié depuis quelques années en raison de son rôle dans l'effet de serre. Beaucoup de mesures ont été effectuées et de nouvelles missions spatiales ont vu le jour dans le but d'étudier ce gaz et son comportement dans l'atmosphère terrestre. A l'heure actuelle, les objectifs sont d'obtenir une précision meilleure que 0,3% sur la mesure de la colonne totale du CO₂ dans l'atmosphère [Miller 2007]. Cette précision est nécessaire pour cartographier les puits et les sources mondiales du CO₂ et ainsi améliorer les prévisions des augmentations futures du CO₂ atmosphérique et son impact sur le climat. Il sera ainsi possible d'identifier et de quantifier les échanges qui existent entre les différents réservoirs de carbone, à savoir l'atmosphère, l'océan, la végétation et le carbone « fossile » (pétrole, gaz, charbon,...). C'est pour cela que nous nous intéressons très fortement à la spectroscopie de cette molécule en vue de sa mesure précise par les missions présentées ci-dessous.

Trois domaines spectraux sont intéressants pour les mesures de CO₂ dans l'atmosphère. Le premier domaine, vers 0,76 µm, correspond à la bande A du dioxygène (O₂). Elle sert de référence pour les mesures étant donné que la concentration en O₂ dans l'atmosphère est constante et bien connue. De plus, elle est utilisée pour déterminer la pression à la surface. Elle permet aussi de repérer les nuages ou les aérosols pouvant perturber les mesures du CO₂. Le second domaine de mesure correspond à une bande faible du CO₂. Il s'agit en réalité de deux bandes très proches, la bande (30013) ← (00001) centrée à 1,61 µm

et la bande (30012) \leftarrow (00001) centrée à 1,57 μm . Ces bandes permettent une mesure plus sensible des concentrations du CO_2 proche de la surface puisqu'elles sont relativement isolées des autres composants atmosphériques. Le dernier domaine spectral, vers 2,06 μm , correspond à une bande forte du CO_2 . Elle permet une mesure indépendante de l'abondance du CO_2 . Néanmoins, cette bande est très sensible à la présence d'aérosols. Cette habilité à détecter la présence d'aérosols permet d'améliorer la précision de la mesure de CO_2 pour l'autre bande, par différentiation. L'association de ces trois bandes de mesure permet d'obtenir une précision d'environ 2 ppm sur les mesures de concentration de CO_2 atmosphérique. Nous avons résumé ces informations dans le **tableau 1.3.** pour les missions présentées ci-dessous.

TAB.1.3. Tableau récapitulatif des missions GOSAT [Bril 2012], OCO-2 [Frankenberg 2015], ASCENDS [Abshire 2010] et MicroCarb mesurant le CO_2 .

	Bande 1	Bande 2	Bande 3
Régions spectrales	0,758 – 0,775 μm	1,56 – 1,72 μm	1,92 – 2,08 μm
	O_2		
Cibles	pression de surface	CO_2	CO_2
	Altitude des nuages	CH_4	aérosols

Greenhouse gases Observing SATellite (GOSAT)

La mission GOSAT a été lancée le 23 Janvier 2009. Réalisée conjointement par trois institutions japonaises, le Ministère de l'Environnement (MEO, Ministry Of the Environment), l'Institut national pour les études environnementales (NIES, National Institute for Environmental Studies) et l'Agence japonaise d'exploration aérospatiale (JAXA, Japan Aerospace eXploration Agency), ce satellite a pour but de déterminer la répartition mondiale du CO_2 et du CH_4 . Il est en orbite héliosynchrone à une altitude de 666 km [Bril 2012] ce qui permet un cycle de trois jours sur le renouvellement des mesures d'un même point.

GOSAT travaille dans les domaines de l'IR proche et de l'IR thermique. L'instrument de mesure présent à bord de GOSAT, TANSO (Thermal And Near-infrared Sensor for carbon Observation) est constitué de deux parties. La première est un spectromètre à transformé de Fourier (TANSO-FTS, TANSO-Fourier Transform Spectrometer) tandis que la seconde est un appareil d'imagerie pour la mesure des nuages et des aérosols (TANSO-CAI, TANSO-Clouds and Aerosol Imager) [Kuze 2009]. TANSO-CAI est un instrument permettant de déterminer

l'altitude des nuages et des couches d'aérosols pouvant perturber les mesures de CO₂. TANSO-FTS quant-à lui travaille en émission, absorption ou rétrodiffusion (de l'atmosphère ou de la surface) dans les trois domaines définis précédemment. Ceci permet donc d'obtenir des informations sur toute la hauteur de l'atmosphère. Cet instrument possède une résolution spectrale de 0,2 cm⁻¹ ainsi qu'une résolution spatiale de 10,5 km².

Des informations plus détaillées peuvent être trouvées sur le site www.gosat.nies.go.jp

Orbiting Carbon Observatory version 2 (OCO-2)

Après l'échec du lancement de OCO en Février 2009, OCO-2 a été lancé le 2 Juillet 2014. Cette mission a été réalisée par l'agence spatiale Américaine (NASA, National Aeronautics and Space Administration) dans le cadre du programme Earth System Science Pathfinder (ESSP). OCO-2 est depuis en orbite quasi-polaire héliosynchrone dans un cortège de satellites observant la Terre nommé « Afternoon-train » (« A-Train »). De cette façon, il peut observer une grande partie de la Terre de façon régulière (cycle de 16 jours). Chaque parcelle est observée d'un jour à l'autre à la même heure locale.

OCO-2 travaille dans le proche infrarouge. Les instruments présents à bord de ce satellite mesurent le rayonnement solaire réfléchi par la surface terrestre et l'atmosphère. Il s'agit en réalité de spectromètres à transformée de Fourier, travaillant dans les domaines spectraux présentés précédemment. La résolution spectrale de ces spectromètres est de 0,26 cm⁻¹ [Frankenberg 2015] pour une résolution spatiale de 10,6 km².

Des informations plus détaillées peuvent être trouvées sur le site <http://oco.jpl.nasa.gov>.

Active Sensing of CO₂ Emissions over Nights, Days and Seasons (ASCENDS)

ASCENDS est une mission spatiale encore à l'étude qui devrait être lancée d'ici 2016. Cette mission est un projet de la NASA. En raison de ses objectifs, une orbite héliosynchrone polaire est nécessaire. Son altitude sera de 450 km et sa durée de vie prévue est de 3 ans. La résolution temporelle de ce satellite est prévue entre 2 et 3 semaines [Abshire 2010].

La technologie embarquée sur ASCENDS devrait être un spectromètre d'absorption laser afin de pouvoir respecter l'objectif de précision qui est de 1 à 2 ppm sur la colonne totale du CO₂. Avec un maillage de 1° (soit 100 km² environ) [Abshire 2010], les scientifiques associés à cette mission espèrent déterminer un modèle performant pour la prédiction de

l'évolution du CO₂ atmosphérique dans l'avenir et son impact sur le changement climatique. En ce qui concerne la résolution spectrale des instruments de mesure, elle n'a pas encore été déterminée, les instruments de mesures embarqués n'ayant pas encore été choisis précisément.

MicroCarb

Cette mission satellitaire n'en est encore qu'au stade de l'étude par le Centre National d'étude Spatiale (CNES) en collaboration avec le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE). Pour le moment, le lancement est prévu en 2019 et l'orbite choisie est celle de l' « Afternoon-Train » (« A-Train ») en raison de sa synergie avec les autres missions telle que OCO-2. De plus, cette orbite offre différents avantages comme de bonnes conditions géométriques d'observation passive de l'atmosphère, une répétition de passage à 16 jours et la possibilité de combiner les mesures avec d'autres données produites par les satellites présents dans le train.

La première étape de l'étude a pour objectif de déterminer le meilleur concept instrumental (type de spectromètre, domaine d'étude, système de visée...) répondant au besoin de la mission. Pour le moment, ce sont un interféromètre à transformée de Fourier et un spectromètre à éléments dispersifs qui ont été retenus. L'objectif de résolution spatiale est de 75 km² pour l'interféromètre et de 9 km² pour le spectromètre. Pour la résolution spectrale, la seule information que nous possédons est qu'elle sera très élevée tout comme le rapport S/B.

L'évolution de l'état d'avancement de cette mission ainsi que des informations supplémentaires peuvent être trouvées sur le site <http://smc.cnes.fr/MICROCARB/Fr>

Chapitre 2 : Généralités sur la spectroscopie moléculaire

Le traitement des données fournies par des mesures atmosphériques permet de déterminer certaines caractéristiques des atmosphères sondées qui sont essentielles aux études météorologiques et climatologiques ; il s'agit des profils verticaux de pression, de température, d'humidité et de concentration de certaines espèces clé, mais aussi la détection et la quantification des aérosols et des nuages. Pour ce faire, la procédure utilisée, dite « d'inversion », consiste à déterminer les paramètres recherchés par ajustement entre des spectres calculés et ceux mesurés. La connaissance précise des paramètres spectroscopiques (positions, intensités, forme des raies...) est alors essentielle.

Dans ce chapitre, les principes de base de spectroscopie moléculaire seront rappelés. Tous d'abord, un bref aperçu de la loi de Beer-Lambert ainsi que les équations de transfert radiatif seront données. Ensuite, nous parlerons de la structure énergétique propre à chaque molécule, permettant l'identification des espèces moléculaires. Les raies spectrales et les différents types d'élargissement des raies seront présentés dans la troisième partie de ce chapitre. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera dédiée à la présentation des bases de données spectroscopiques.

2.1. Loi d'absorption du rayonnement : La loi de Beer-Lambert

On considère un rayonnement d'intensité i_0 émis par une source et qui traverse une couche d'une épaisseur L d'un milieu (par exemple l'atmosphère) que l'on souhaite étudier (cf. **figure 2.1**).

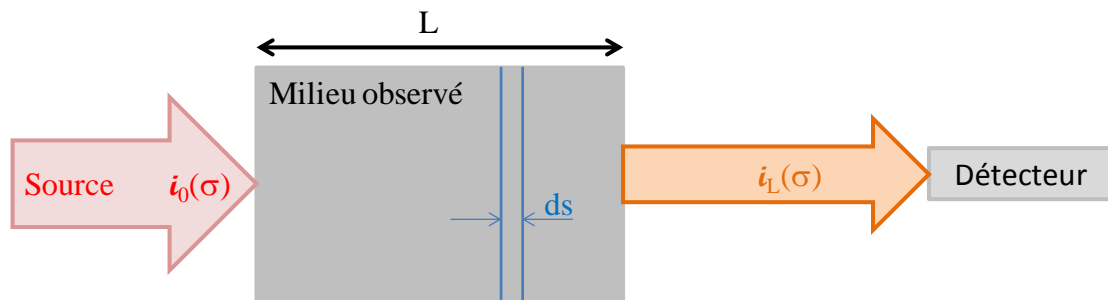


FIG 2.1. Représentation schématique du transfert radiatif.

S'il n'y a pas d'émission, la formule locale du bilan radiatif est :

$$\frac{di(\sigma)}{ds} = -\alpha_e(\sigma) \cdot i(\sigma) \quad (2.1)$$

où α_e est le coefficient d'extinction du milieu considéré ($\alpha_e = \alpha_a + \alpha_d$, avec α_a le coefficient d'absorption et α_d le coefficient de diffusion) et σ le nombre d'onde du rayonnement [Thorne 1999].

Dans un milieu est homogène, où la diffusion est négligeable et où rayonnement traverse une longueur L , on retrouve, en intégrant **l'équation (2.1)**, la loi de Beer-Lambert :

$$i_L(\sigma) = i_0(\sigma) \cdot e^{-\tau(\sigma)} \quad (2.2)$$

$\tau(\sigma)$ est alors l'épaisseur optique du milieu. Entre deux points de coordonnée 0 et L le long du faisceau lumineux traversant ce milieu, $\tau(\sigma)$ s'écrit :

$$\tau(\sigma) = \int_0^L \alpha_\lambda(s) \cdot ds \quad (2.3)$$

Lorsque l'on se place dans un milieu comprenant plusieurs espèces absorbantes et que l'on prend en compte toutes les transitions possibles, **l'équation (2.3)** devient :

$$\tau(\sigma) = \sum_i \sum_j \int_0^L S_j^{N_i}(T) \cdot I_{i,j}(\Delta\sigma, p(s), T(s)) \cdot \rho_i(s) \cdot ds \quad (2.4)$$

où i est l'indice caractérisant les espèces absorbantes, j celui caractérisant les différentes transitions, $\Delta\sigma$ la position relative par rapport au centre de la raie j (en cm^{-1}), $p(s)$ la pression totale de l'échantillon étudié (en atm), $T(s)$ la température de l'échantillon étudié (en Kelvin), $\rho_i(s)$ la densité de l'espèce i (en $\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$) et $S_j^{N_i}$ l'intensité de la raie j centrée sur σ_j de l'espèce i (en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^2$).

Le profil spectral de la raie $I_{i,j}(\Delta\sigma, p(s), T(s))$ représente quant à lui la probabilité d'interaction entre un photon et la molécule considérée. Il est normalisé de telle sorte que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{i,j}(\Delta\sigma) \cdot d(\Delta\sigma) = 1 \quad (2.5)$$

Dans le cas de nos expérimentations, une seule raie d'une seule espèce optiquement active est observée. Lorsque la concentration de cette espèce est constante tout au long du trajet optique (c'est le cas dans nos mesures), **l'équation (2.4)** peut alors s'écrire :

$$\tau(\sigma) = S(T) \cdot I_{i,j}(\Delta\sigma, p, T) \cdot \rho \cdot L \quad (2.6)$$

En reprenant les **équations (2.2) et (2.6)**, la loi de Beer-Lambert s'écrit alors :

$$i_L(\sigma) = i_0(\sigma) \cdot \exp[-S(T) \cdot I_{i,j}(\Delta\sigma, p, T) \cdot \rho \cdot L] \quad (2.7)$$

Avec

- $S(T)$ l'intensité de la raie (en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)
- $I_{i,j}(\Delta\sigma, p, T)$ le profil normalisé de la raie (en cm)
- L la longueur du trajet optique traversé par le rayonnement (en cm)
- ρ la densité de l'espèce étudiée (en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$).

On peut maintenant déterminer la densité ρ d'une espèce grâce au nombre de Loschmidt \mathcal{L} qui permet de l'exprimer dans les conditions standard de pression et de température ($P_0 = 1013,25 \text{ mbar}$ et $T_0 = 273,15 \text{ K}$) :

$$\rho = \mathcal{L} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} \quad (2.8)$$

$$\text{avec} \quad \mathcal{L} = \frac{Nb \text{ d'Avogadro}}{\text{Volume molaire}} = \frac{\mathcal{N}_A}{\mathcal{V}_M} = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{22400} = 2,6868 \cdot 10^{19} \quad (2.9)$$

\mathcal{N}_A est en $\text{molécule} \cdot \text{mol}^{-1}$ et \mathcal{V}_M en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ donc \mathcal{L} est en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$.

L'équation (2.7) va donc nous permettre de déterminer la densité d'une espèce donnée dans l'atmosphère. Ceci est dû au fait que chaque molécule a une signature spectroscopique propre comme nous allons le voir dans la partie ci-dessous.

2.2. Rappels sur les structures moléculaires

Une molécule est une particule formée d'atomes et qui représente, pour un corps pur qui en est constitué, la plus petite quantité de matière ayant les mêmes propriétés physiques et chimiques que celui-ci. Les molécules peuvent être constituées d'un ou plusieurs atomes identiques ou non. Elle est donc formée d'un ensemble de noyaux et d'électrons. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer (proposée en 1927), on suppose que le mouvement de vibration des noyaux est lent par rapport au déplacement des électrons [Hollas 2003, Messiah 1964]. On étudie alors séparément le mouvement des électrons autour des noyaux. L'énergie totale d'une molécule peut alors s'écrire comme étant la somme des énergies dues à des phénomènes de natures différentes : l'énergie due à la vibration du noyau autour de sa position d'équilibre (E_v), celle due à la rotation de la molécule autour de son centre de masse (E_r) et l'énergie liée aux niveaux électroniques (E_e) :

$$E \approx E_v + E_r + E_e \quad (2.10)$$

Ces énergies étant quantifiées, les molécules possèdent une structure interne prédéfinie comme le montre la **figure 2.2**. En effet, cette figure montre les différents niveaux énergétiques d'une molécule. Entre les différents niveaux peuvent avoir lieu des transitions optiques qui sont associées à l'absorption ou l'émission d'un photon de fréquence ν . La différence en énergie entre les niveaux est liée à cette fréquence par $\Delta E = h \cdot \nu$ où h est la constante de Planck. La probabilité des transitions optiques est donnée par les coefficients d'Einstein qui sont liés aux intensités S évoquées ci-dessus [Eq. (2.7)].

On distingue trois « types » de transitions différentes : les transitions électroniques (ΔE_e) relativement espacées, les transitions vibrationnelles (ΔE_v) et les transitions rotationnelles (ΔE_r). De ce fait, la variation énergétique associée à une transition spectrale peut s'écrire :

$$\Delta E \approx \Delta E_v + \Delta E_r + \Delta E_e \quad (2.11)$$

Nous avons $\Delta E_r \ll \Delta E_v \ll \Delta E_e$, ce qui implique que la spectroscopie associée à ces trois domaines d'énergie différents ne sera pas dans le même domaine de fréquence qui peut être aussi appelé « domaine spectral ».

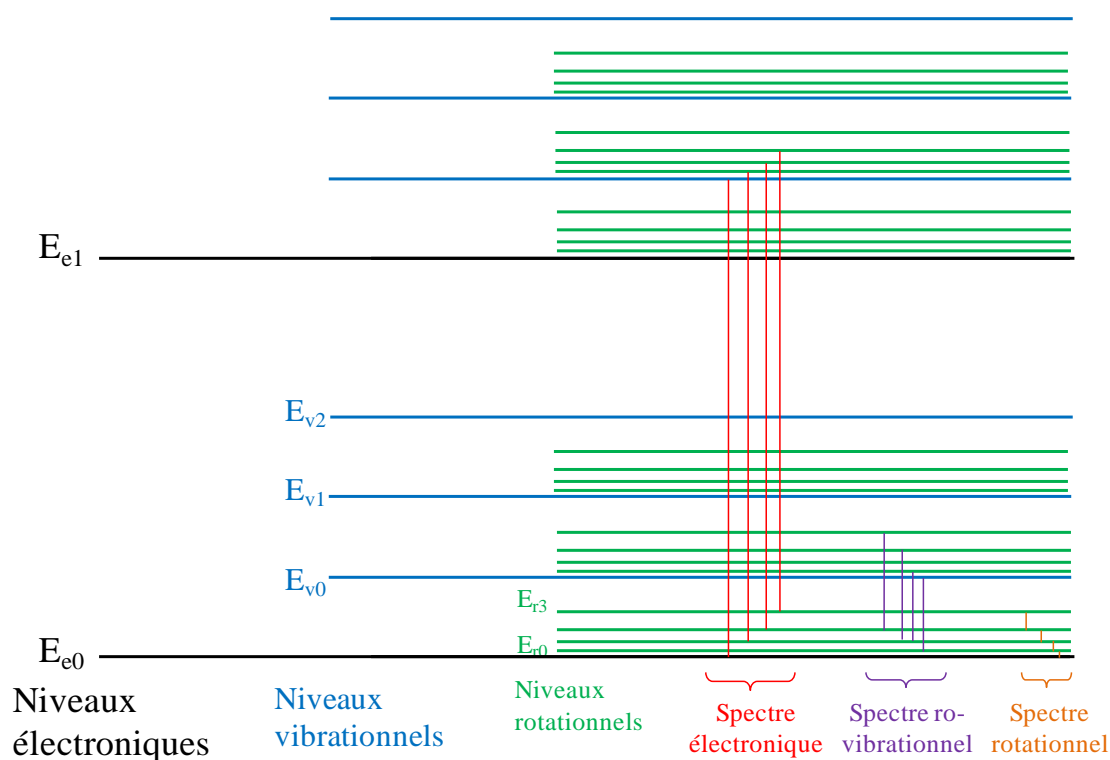


FIG. 2.2. Schéma des niveaux énergétiques d'une molécule (d'après [Hollas 2003]).

On peut donc définir trois types de spectres [Hollas 2003]:

- ✓ les spectres électroniques, observés dans le proche infrarouge, le visible et l'ultraviolet. Les transitions associées ont pour particularité de passer d'un état électronique à un autre. Les états vibrationnels et rotationnels peuvent aussi changer. A chaque valeur de ΔE_e sont associés des systèmes de bandes dans lesquelles chaque bande est représentée par une valeur différente de ΔE_v . Enfin, chaque bande est formée de raies associées à des valeurs différentes de ΔE_r .
- ✓ les spectres de vibration-rotation ou spectres ro-vibrationnels. Ici le niveau électronique ne change pas ($\Delta E_e = 0$). Par contre, le niveau vibrationnel change. Ces spectres sont observés dans l'infrarouge lointain, moyen et proche.
- ✓ les spectres rotationnels sont quant à eux les moins énergétiques. Ils sont observés dans un domaine allant des micro-ondes à l'infrarouge lointain. Dans ce cas, ni l'énergie électronique, ni l'énergie vibrationnelle ne change ($\Delta E_e = \Delta E_v = 0$).

Les transitions optiques des molécules (« leurs spectres ») sont des propriétés intrinsèques de celles-ci. On peut les considérer comme des empreintes digitales. Observées en émission ou en absorption, elles nous permettent d'étudier les molécules atmosphériques dans un domaine spectral choisi. Elles sont appelées « raies » en spectroscopie de rotation et vibration-rotation. Les fréquences des raies ne sont néanmoins pas exactement définies par la relation de Planck $E = h \cdot \nu$ à cause de plusieurs effets d'élargissement spectral qui donnent lieu à un profil (spectral) de chaque raie. Ces profils de raies et les effets physiques qui sont à leur origine doivent être étudiés afin de pouvoir exploiter au mieux les observations faites par télédétection spectroscopique.

2.3. Les raies spectrales et leurs profils associés

Comme mentionné ci-dessus, une transition spectrale n'est pas rigoureusement monochromatique mais possède une certaine largeur dans l'échelle des fréquences (ou nombres d'onde). Cet élargissement est dû à plusieurs phénomènes physiques [Thorne 1999] que l'on va décrire dans cette partie.

2.3.1. L'élargissement naturel des raies

L'élargissement naturel des raies est dû à la durée de vie finie d'un niveau excité d'une molécule. En effet, un électron qui est sur un niveau excité d'une molécule ne peut pas y rester indéfiniment. Il se désexcitera vers l'état fondamental en émettant un photon par exemple. C'est ce que l'on appelle une émission spontanée. Plus généralement, un électron se

trouvant dans un état (a) excité de la molécule peut effectuer une transition vers un état (b) non excité, de plus faible énergie. L'état (a) n'est donc pas considéré comme un état stationnaire, il possède une durée de vie τ et un processus de désexcitation s'enclenchera au bout de ce temps. Si un photon est émis, la raie spectrale correspondante possédera une distribution non nulle en fréquence.

Cet élargissement dit naturel peut être décrit par le principe d'Heisenberg :

$$\tau \cdot \Delta E \geq \hbar \quad (2.12)$$

L'équation (2.12) relie alors le temps de vie τ de l'état excité (a) à l'élargissement en énergie ΔE . On peut ainsi voir que l'énergie de l'état (a) n'est définie parfaitement que si τ est infini. Ceci n'étant pas le cas pour un état excité, l'énergie est alors plus ou moins étalée quelque soient les niveaux observés ce qui conduit à un élargissement de la raie spectrale observé lors de la transition [Hollas 2003]. Par ailleurs, on peut aussi montrer que cet étalement en fréquence va être beaucoup plus important pour les transitions électroniques (de l'ordre de 30 MHz) que pour des transitions rotationnelles (entre 10^{-4} et 10^{-5} Hz) [Hollas 2003].

Cet élargissement étant homogène, c'est-à-dire qu'il affecte de façon identique tous les atomes, le profil de raie observé sera alors de forme Lorentzienne [Hollas 2003]. On peut définir la largeur naturelle Γ_n de la transition observée selon l'équation suivante :

$$\Gamma_n = \frac{A}{2 \cdot \pi \cdot c} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c \cdot \Delta \tau} \quad (2.13)$$

Avec
$$A = \frac{64 \cdot \pi^4 \cdot \nu^3}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0) \cdot 3 \cdot h \cdot c^3} |R^{nm}|^2 \quad (2.14)$$

où ν est la fréquence centrale de la raie, c la célérité de la lumière, ϵ_0 la permittivité du vide et R^{nm} le moment de transition (lié à l'intensité S de la raie)

Dans l'infrarouge (IR), la durée de vie des transitions rovibrationnelles est de l'ordre de $\Delta \tau = 10^{-3}$ s, ce qui correspond à une largeur de raie $\Gamma_n = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ [Demtröder 2003]. Les raies sont souvent plus larges que cette largeur naturelle en raison des autres causes d'élargissement, notamment les effets de pression (effets collisionnels) et de l'agitation thermique des molécules (effet Doppler) qui sont des effets observables dans les conditions de température et pression atmosphériques.

2.3.2. L'élargissement dû à la pression, le profil Lorentzien

Lorsque des molécules s'entrechoquent, la population des niveaux d'énergie internes de chaque molécule se retrouve bouleversée. En effet, les collisions ont pour effet une diminution du temps de vie des niveaux et provoquent donc une perturbation des populations des niveaux initiaux et finaux des transitions. Il en résulte un élargissement de la raie observée. Cet élargissement est alors appelé élargissement collisionnel. De plus, ces modifications de population n'étant pas identiques pour les niveaux bas et haut de la transition, elles conduisent alors à un déplacement collisionnel Δ_L de la raie. Le profil spectral peut être représenté par une fonction de Lorentz comme décrite ci-dessous [Hartmann 2008] :

$$I_L(\sigma - \sigma_0, T) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_L}{(\sigma - \sigma_0 - \Delta_L)^2 + \Gamma_L^2} \quad (2.15)$$

avec, Γ_L la largeur de Lorentz de la raie, Δ_L le déplacement collisionnel de la raie et σ_0 le nombre d'onde de la transition observée.

La largeur est proportionnelle à la pression et dépend des concentrations des espèces partenaires de la collision, de la température et de la transition étudiée [Hartmann 2008]. Dans un mélange moléculaire, Γ_L peut alors s'écrire comme étant la somme des élargissements dus aux collisions de la molécule cible avec ses perturbateurs comme ceci :

$$\Gamma_L = \sum_i \gamma_L^i(\sigma_0, P_0, T_{ref}) \cdot P_i \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^{n_i} \quad (2.16)$$

avec :

- $\gamma_L^i(\sigma_0, P_0, T_{ref})$ le coefficient d'élargissement de la molécule cible perturbée par l'espèce i (en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)
- n_i le facteur de dépendance en température. Les valeurs de γ_L^i et n_i peuvent être trouvées dans les bases de données spectroscopiques comme nous allons le voir dans le **paragraphe 2.4**.
- P_0, T_{ref} la pression et la température de référence (1 atm et 296 K)
- P_i est la pression partielle de chaque espèce du mélange et elle est reliée à la fraction molaire X_i de l'espèce i de la façon suivante :

$$P_i = X_i \cdot P_{tot} \quad (2.17)$$

Ainsi, dans un mélange binaire de molécules de type A et B, nous pouvons parler de deux types d'élargissements : l'élargissement causé par les autres espèces lorsqu'une espèce A va rencontrer une espèce B et l'auto-élargissement lors de la collision entre deux molécules de même type :

$$\Gamma_L = P_{tot} \cdot [X_A \cdot \gamma^{A-A} + X_B \cdot \gamma^{B-A}] \quad (2.18)$$

L'équation (2.18) nous permet de voir aisément que lorsque la pression augmente, l'élargissement croît lui aussi en raison des collisions de plus en plus fréquentes. Cet élargissement est dit homogène tout comme l'élargissement naturel des raies [Hollas 2003].

2.3.3. L'élargissement Doppler, le profil Gaussien

Un autre élargissement peut être observé sur le profil d'une raie. Il s'agit de l'élargissement dû à l'agitation thermique des molécules et donc à la vitesse de celles-ci. C'est ce que l'on appelle l'effet Doppler. En effet, lorsqu'une molécule absorbe un photon d'énergie $h \cdot c \cdot \sigma_0$ (c , la célérité de la lumière en cm.s^{-1} et σ_0 le nombre d'onde du photon absorbé), un observateur en dehors du référentiel initial percevra les molécules venant vers lui absorber des photons d'énergie $h \cdot c \cdot \sigma$ avec $\sigma = \sigma_0 \cdot (1 + v/c)$ où v est la vitesse de déplacement des molécules du gaz. Il s'agit alors d'un élargissement inhomogène. Dans un échantillon gazeux de molécules, il existe une distribution de vitesses que l'on peut décrire, à l'équilibre thermodynamique, avec la loi statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$f(v) = \sqrt{\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k_B}} \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k \cdot T}\right) \quad (2.19)$$

avec :

- m la masse de la molécule étudiée,
- k_B la constante de Boltzmann $k_B = 1,38065 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$,
- T la température de l'échantillon en Kelvin,
- v la vitesse des molécules

L'effet Doppler donne un profil de raie de type gaussien, appelé aussi profil Doppler et dont l'expression est la suivante :

$$I_D(\sigma - \sigma_0, T) = \frac{1}{\Gamma_D} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \exp\left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\Gamma_D}\right)^2\right] \quad (2.20)$$

On peut définir la largeur Doppler Γ_D comme suit [Hartmann 2008] :

$$\Gamma_D = 3,58117 \cdot 10^{-7} \cdot \sigma_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.21)$$

avec :

- Γ_D la demi-largeur à mi-hauteur Doppler en cm^{-1} ,
- M la masse molaire de la molécule étudiée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

L'équation (2.21) nous permet de calculer aisément la largeur Doppler d'une raie à partir du moment où la température d'un échantillon et la masse molaire des molécules présentes dans l'échantillon sont connues. L'équation (2.22), très similaire à l'équation (2.21), donne la définition de Γ_D en fonction de la masse de la molécule m , de sa température T et du nombre d'onde de la raie étudiée σ_0 [Modest 1993] :

$$\Gamma_D = \frac{\sigma_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m} \cdot \ln 2} \quad (2.22)$$

L'élargissement Doppler dépend donc de la température de la molécule étudiée et de sa masse. La distribution en vitesse des molécules étant une distribution de Maxwell-Boltzmann, cet élargissement n'est pas homogène contrairement aux autres élargissements présentés précédemment [Hollas 2003] puisque la probabilité qu'une molécule absorbe un photon n'est pas identique pour toutes les molécules.

2.3.4. Le profil de Voigt

Les deux profils présentés ci-dessus permettent donc de prendre en compte des effets d'élargissement bien différents. En effet, l'équation (2.18) montre que lorsque la pression augmente, l'élargissement dû aux effets de pression va augmenter lui aussi. A des pressions importantes, les effets de pression sont donc dominants et le profil Lorentzien sera donc plus approprié. Au contraire, à faible pression, les collisions intermoléculaires sont rares et les effets de collision vont donc être négligeables devant l'effet Doppler. Un profil Gaussien sera donc plus adapté. La figure 2.3. montre une comparaison entre des profils Gaussien (Doppler), Lorentzien et le profil dit « de Voigt » normalisés.

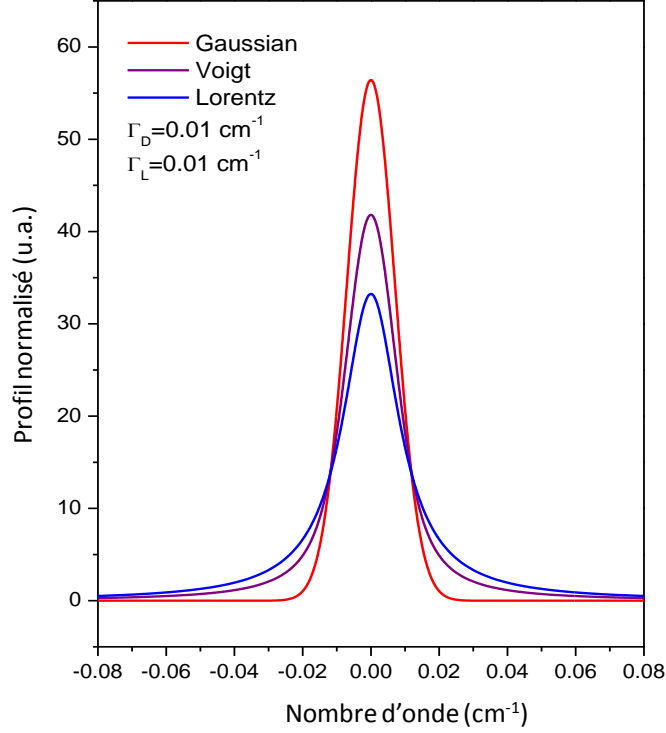


FIG 2.3. Comparaison entre le profil Doppler (rouge), le profil Lorentzien (bleu) et le profil de Voigt (violet) normalisés en surface.

Sur cette figure, on peut voir que le profil Lorentzien présente une plus large distribution en nombre d'onde par rapport aux autres profils. Au contraire, le profil Doppler présente la répartition en nombre d'onde la moins élevée. Pour des pressions intermédiaires où les deux effets sont présents, le profil de Voigt [Voigt 1912] est utilisé. Ce profil est décrit comme étant la convolution entre un profil Lorentzien et un profil Doppler.

Le profil de Voigt a donc pour expression la convolution des **équations (2.15) et (2.20)**, c'est-à-dire :

$$I_{VP}(\sigma - \sigma_0, T) = I_L(\sigma - \sigma_0, T) \otimes I_D(\sigma - \sigma_0, T) \quad (2.23)$$

Ce profil, largement utilisé en spectroscopie et en transfert radiatif, ne permet malheureusement pas de prendre en compte toutes les causes de perturbations sur le profil des raies spectrales. D'autres effets physiques, appelés effets « non-Voigt », doivent être pris en compte si l'on souhaite décrire précisément les profils spectraux observés. Les effets non-Voigt conduisent à l'utilisation d'autres types de profils qui seront expliqués dans le **chapitre 5** de ce mémoire. Le profil de Voigt y sera lui aussi expliqué plus en détail.

2.4. Les bases de données spectroscopiques

Elles permettent la mise en commun de données spectroscopiques sur des molécules atmosphériques pour la communauté scientifique. Elles contiennent les paramètres spectroscopiques qui sont obtenus par des mesures en laboratoire et/ou les calculs théoriques. On y retrouve par exemple, les positions et les intensités des raies, les nombres quantiques des transitions associées, les coefficients d'auto-élargissement et ceux de l'élargissement par l'air mais aussi les facteurs de dépendance en température des coefficients d'élargissement. Ces bases constituent des outils indispensables d'inter-comparaison de données issues de différentes sources, de confrontation de résultats expérimentaux avec ceux issus de la théorie et, enfin, elles nous facilitent la mise en œuvre des logiciels d'inversion des spectres atmosphériques pour la télédétection des gaz traces dans les atmosphères.

Plusieurs bases de données sont utilisées lors de l'étude de molécules d'intérêt atmosphériques :

- *High-resolution TRANsmision molecular absorption database*, **HITRAN**. HITRAN a été créée dans les années 1960 par l'armée de l'air des Etats Unis, notamment par les *Air Force Cambridge Research Laboratories*, en réponse à la demande de plus en plus importante de détails sur les propriétés de transmission infrarouge de l'atmosphère. Cette base de données contient les paramètres spectroscopique de près de 1 700 000 raies pour 42 molécules différentes. De plus, le domaine spectral s'étend sur une large gamme de fréquence allant de l'UV jusqu'à l'IR lointain [HITRAN 2012]. Cette base de données est disponible sur le site : <http://www.cfa.harvard.edu/hitran>.
- *Hight TEMPerature molecular database*, **HITEMP**. Bien que HITRAN soit reconnue comme la base de référence pour les paramètres spectroscopiques depuis plus de cinquante ans, elle donne tous ces éléments à une température de référence de 296 K. Or, le sondage spectroscopique des objets gazeux chauds tels que les gaz d'échappement, les environnements stellaires, ou encore les atmosphères de planètes géantes gazeuses chaudes demande souvent une connaissance des paramètres spectroscopiques à haute température. HITEMP a été créée pour ceci. Les composés sont étudiés à des températures supérieures à 1000 K. Aux températures élevées, le nombre de niveaux peuplés est significativement plus important que celui à 296 K. C'est pourquoi, dans la compilation HITEMP, de nombreuses transitions, représentatives des plus hautes températures ont été ajoutées aux raies déjà présentes dans HITRAN pour les molécules suivantes : CO₂, H₂O, CO, NO et OH [HITEMP 2010]. Pour le CO₂, 7 isotopes ont été

répertoriés pour un total de 11 193 608 transitions et sur une gamme spectrale allant de 258 à 9648 cm^{-1} . Le site où cette base est en libre accès est : <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/HITEMP.html>.

- *Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques*, **GEISA**. Cette base de données a vu le jour en 1976 au Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) en France [Chédin 1982]. Regroupant 50 espèces incluant 111 isotopes pour un total de près de 3 400 000 raies, elle est régulièrement mise à jour et la dernière version date de 2009 [Jacquinet-Husson 2011]. Le domaine spectral s'étend de 10^{-6} à 35 877,031 cm^{-1} soit des ondes radio jusqu'au proche UV. GEISA regroupe aussi une base de données spécifique pour les polluants gazeux atmosphériques et une dédiée aux aérosols. GEISA est accessible sur le site : <http://ether.ipsl.jussieu.fr/etherTypo/?id=1293>.

Il est à noter qu'il existe d'autres bases de données comme ATMOS [Brown 1987], PNNL [Sharpe 2002] (base de données de spectres) ou encore celle du NIST (<http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>).

Le profil de Voigt, habituellement utilisé dans ces bases de données ne permet pas de répondre à la demande de précision des expériences de laboratoire et de télédétection. Il est alors nécessaire de les remplacer en utilisant un profil plus performant. Dans cette thèse, nous allons tester le profil Hartmann-Tran (HTP), récemment recommandé par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [Tennyson 2014] en le comparant avec des spectres à haute résolution de CO_2 mesurés par un système diode laser. L'influence des modèles de profil utilisés pour l'analyse des spectres mesurés sera également étudiée.

Deuxième Partie

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES, CODE D'ANALYSE DES MESURES ET DE CALCUL DE DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Introduction

La spectroscopie étant un outil essentiel pour l'étude de l'atmosphère terrestre par télédétection, il est nécessaire de mener des études au laboratoire à travers des mesures ou des calculs prédictifs afin de connaître les signatures spectroscopiques des espèces absorbantes dans l'atmosphère. Dans le cadre de notre étude, nous avons effectué des mesures de spectres de CO₂ à l'aide d'un système de diode laser accordable. Ce dernier sera décrit dans le **chapitre 3**. Dans ce chapitre, nous présenterons donc notre dispositif expérimental en détail ainsi que le traitement des données. Un inventaire des mesures effectuées y sera aussi présenté.

Nous avons ensuite effectué des simulations théoriques *ab initio* afin de prédire et comprendre nos résultats expérimentaux en suivant l'évolution temporel d'un système moléculaire. Le principe de ces simulations de dynamique moléculaire ainsi que les différents potentiels utilisés dans le cadre de cette étude seront présentés dans le **chapitre 4**.

Enfin, l'analyse des spectres mesurés et calculés sera présentée dans le **chapitre 5** de ce manuscrit. Les cinq profils ainsi que les deux types d'analyse utilisés y seront présentés en détail.

Chapitre 3

Les outils expérimentaux de spectroscopie laser infrarouge utilisés

La spectroscopie moléculaire est une méthode d'analyse consistant en l'étude d'un rayonnement émis ou absorbé par un échantillon de molécules. Elle permet de déterminer de façon précise les propriétés intrinsèques des molécules observées ainsi que leur rapport de mélange. En effet, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, chaque molécule possède une signature spectroscopique propre grâce à laquelle on peut l'identifier dans un mélange donné. Dans la partie expérimentale de cette thèse, nous avons mesuré le profil spectral des raies d'absorption de CO_2 pur et CO_2 mélangé avec N_2 , dans le domaine du proche-infrarouge.

L'expérience que nous avons utilisée se base sur l'application de la loi de Beer-Lambert (cf. **Chapitre 2**) et peut donc être schématisée comme sur la **figure 3.1**. Sur cette figure, un rayonnement émis par une source traverse l'échantillon présent dans une cellule. Le rayonnement sortant est capté par un détecteur relié à un ordinateur pour l'enregistrement du signal.

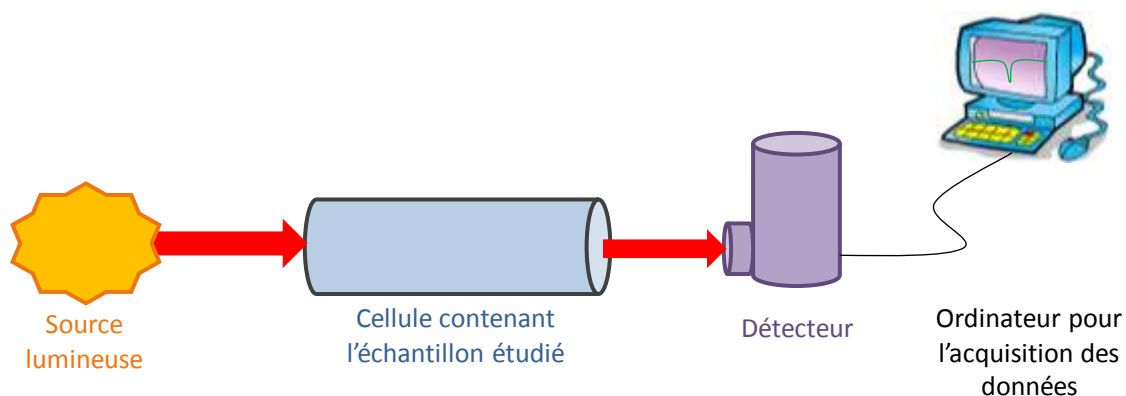


FIG 3.1. Représentation schématique du principe expérimental de spectroscopie d'absorption.

La spectroscopie à diode laser accordable (SDLA) à haute résolution opérant dans le proche-infrarouge sera présentée dans la suite de ce chapitre. Le dispositif expérimental est représenté sur la **figure 3.2**. Sur cette figure, on peut repérer les éléments principaux de ce montage :

- La diode laser à cavité externe (Toptica Photonics, External Cavity Diode Laser – ECDL, DL 100 pro design). Cette source de lumière sera appelée « diode laser » ou « diode laser ECDL » dans la suite de ce chapitre.
- Un interféromètre de Fabry-Pérot (Toptica Photonics, FPI 100)
- Un lambdamètre (Burleigh, WA1100)
- Un isolateur optique (Thorlabs, IOT-4-1550-VLP Free Space)
- Une cellule à passages multiples de type White
- Un hacheur mécanique (appelé « chopper » par la suite) (Scitec, 300C)
- Un détecteur InSb (Judson technologies, modèle J10D-M204-R01M-60)
- Une chaîne de détection et d'enregistrement des données composée :
 - d'un amplificateur à détection synchrone (Perkin Elmer, modèle 7265),
 - d'un oscilloscope numérique (Lecroy, W WaveSurfer 104MXs-B)
 - et d'un ordinateur avec une carte d'acquisition analogique (Data Acquisition Device, National Instruments, modèle PCI-6123) convertissant le signal analogique en signal numérique.

Le faisceau sortant de la diode laser traverse plusieurs éléments optiques avant d'arriver sur le détecteur InSb. Tout d'abord, un iris permet de tronquer les bords du faisceau afin de purifier celui-ci et de ne garder que la partie centrale du faisceau, partie ayant la plus haute intensité lumineuse. Ensuite, plusieurs lames séparatrices (LS) sont présentes dans ce montage. La première envoie une partie du rayonnement (10 %) dans une fibre optique monomode reliée au lambdamètre permettant une détermination de la longueur d'onde de la diode laser avec une précision de $0,01 \text{ cm}^{-1}$. 30 % du rayonnement restant est envoyé, par la LS2, vers l'étalon Fabry-Pérot permettant d'obtenir un étalon plus précis en fréquence relative (précision de $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$). Après deux réflexions sur des miroirs plans (M1 et M2), le faisceau principal traverse un isolateur optique. Celui-ci permet de diminuer les interférences optiques sur le signal en bloquant les éventuels signaux de retour vers la diode laser. Il entre ensuite dans la cellule contenant le gaz étudié. En sortant de cette cellule, le faisceau est réfléchi et focalisé, par un miroir parabolique (MP) sur le détecteur InSb. Avant d'arriver sur le détecteur, il traverse le chopper qui permet de moduler le signal pour la détection synchrone. Nous allons dans la suite détailler chaque élément composant ce dispositif.

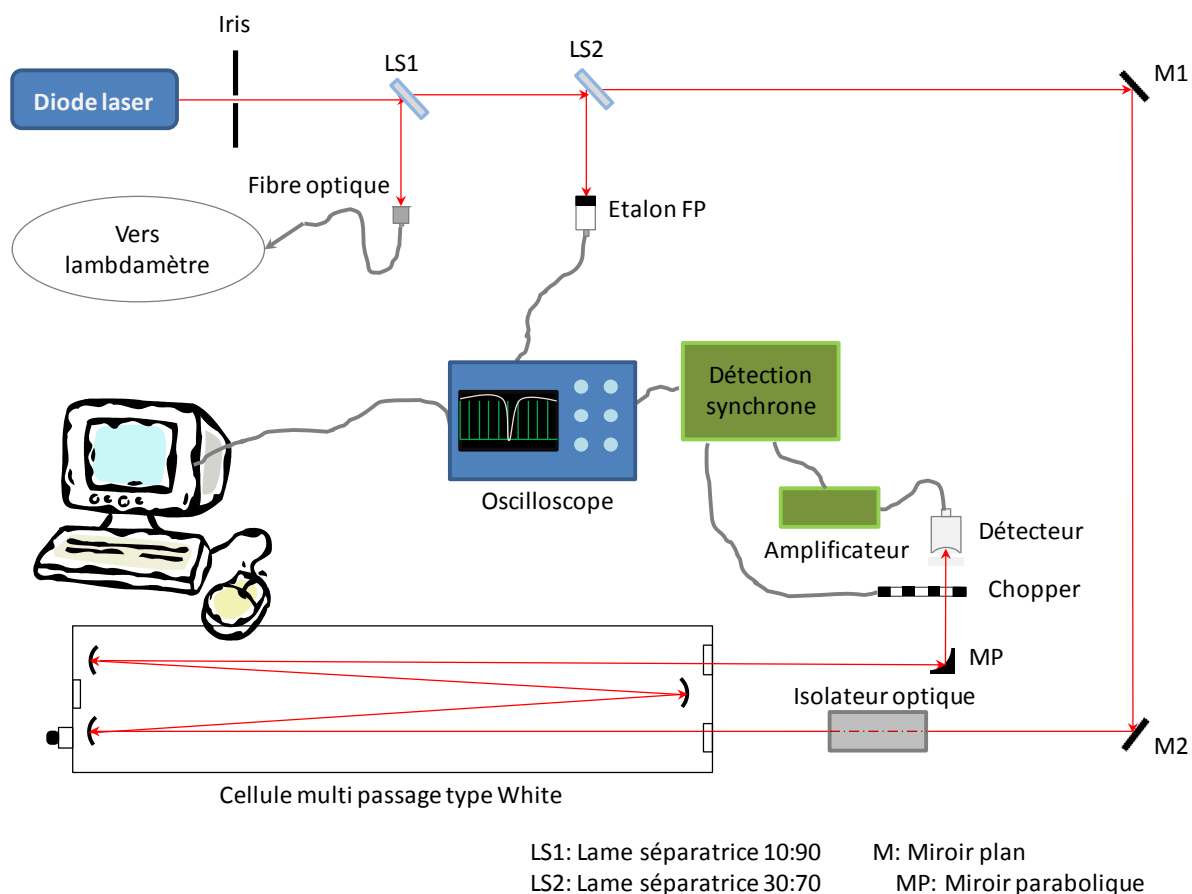


FIG 3.2. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure des spectres du dioxyde de carbone (CO_2).

3.1. La diode laser

Les sources de rayonnement IR à diode laser sont aujourd'hui largement utilisées en spectroscopie expérimentale. Contrairement à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTS, Fourier Transform Spectroscopy), les diodes laser ECDL permettent l'enregistrement de spectres avec un rapport S/B élevé (>1000) rapidement. Ceci permet donc d'étudier des composés instables se dégradant rapidement (composés intermédiaires atmosphériques entre autres). De plus, lors de l'utilisation de la FTS, la déformation des raies introduite par la fonction d'appareil est une source d'erreur non négligeable dans la détermination des paramètres spectroscopiques comme l'élargissement de la raie par la pression par exemple [Davis 2001]. Dans ce cas la SDLA est mieux adaptée. Néanmoins, la FTS permet la mesure de spectres sur un plus large domaine spectral. Les dispositifs à diode laser ne permettent généralement un balayage que sur un très petit domaine de nombre d'onde (de l'ordre de 1 cm^{-1}) à moins que plusieurs diodes soient utilisées simultanément en couvrant

chacune des domaines spectraux avoisinants. Ces deux méthodes spectroscopiques, FTS et SDLA, sont donc complémentaires et utilisées en fonction de ce que l'on souhaite étudier.

Pour notre étude, une diode laser à cavité externe accordable (tunable External Cavity Diode Laser, tECDL) fonctionnant dans un domaine spectral relativement large, allant de 1560 à 1640 nm a été utilisée. Notons que notre diode laser peut émettre dans ce domaine spectral mais un balayage automatisé sans saut de mode n'est possible que sur 1 cm^{-1} (30 GHz). Dans la suite de ce chapitre, le fonctionnement de ce système laser sera présenté.

Comme mentionné précédemment, l'émission d'une diode laser est, à la base, sur une gamme spectrale relativement large. Afin de sélectionner une longueur d'onde d'émission à bande passante très fine, l'utilisation d'un réseau de diffraction en son sein est de ce fait nécessaire. Le processus laser a ainsi lieu entre la diode et ce réseau. Plusieurs configurations sont alors possibles pour combiner la diode elle-même et le réseau de diffraction. Les deux configurations les plus utilisées sont la configuration dite de Littrow et celle de Littman-Metcalf (cf. **FIG. 3.3.**). Les différences sont principalement dues à la méthode de balayage, aux caractéristiques du faisceau de sortie ainsi qu'à l'efficacité du couplage entre la diode et le réseau.

La configuration la plus utilisée est celle dite de Littrow [Arnold 1998, Hawthorn 2001], représentée sur la **figure 3.3a**. Dans cette configuration, le rayonnement émis par la diode est collimaté par une lentille arrivant ainsi à l'ordre 1 du réseau. L'émission du rayonnement laser s'effectue dans l'ordre -1. Elle permet la modification de la longueur d'onde du rayonnement de sortie en tournant le réseau de diffraction. Le problème est que cette manipulation modifie aussi l'orientation du faisceau sortant et demande donc un réalignement du montage expérimental pour des changements importants de nombre d'onde ($> 3\text{ cm}^{-1}$ environ).

La configuration Littman-Metcalf [Littman 1978, Liu 1981] permet quant-à elle de conserver l'orientation du faisceau sortant lors du balayage de la longueur d'onde. En effet, le réseau est fixe et c'est un miroir mobile supplémentaire qui permet le réglage de la longueur d'onde. Le processus laser a lieu dans ce cas entre ce miroir et la diode, en passant par le réseau (**figure 3.3b**). Cette configuration permet aussi d'obtenir un rayonnement laser de largeur spectrale plus fine par rapport à la configuration Littrow. Par contre, le miroir mobile représente un élément optique supplémentaire au sein de la cavité laser, ce qui conduit par conséquent à une puissance de sortie moindre par rapport à la configuration Littrow.

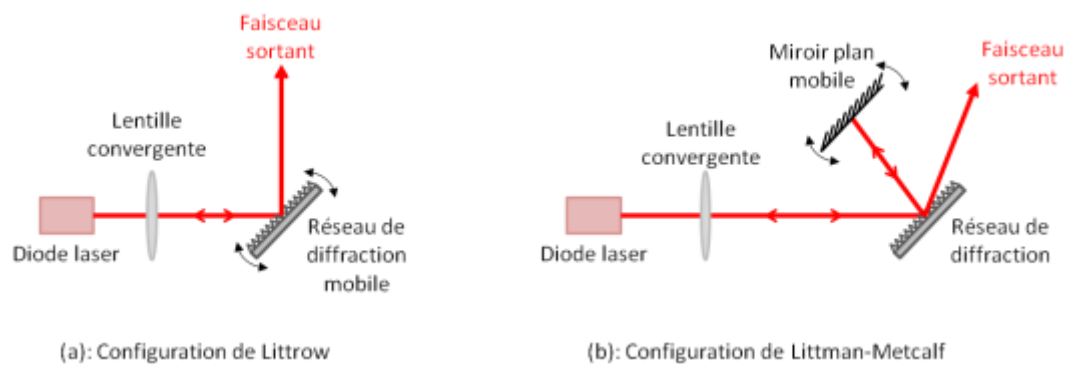


FIG. 3.3. Diode laser accordable à cavité externe (a) en configuration Littrow et (b) en configuration Littman-Metcalf.

Pour les expériences faites dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une diode laser accordable à cavité externe en configuration Littrow. Les caractéristiques techniques de cette diode laser sont répertoriées dans le **tableau 3.1**.

TAB 3.1. Caractéristiques techniques de la diode laser à cavité externe (DL 100 Pro design) utilisée.

Domaine spectral (nm)	1560 à 1640
Courant de seuil (mA)	30
Courant maximal I_{\max} (mA)	138
Tension maximale U_{\max} (V)	1,54
Puissance optique maximale (mW)	11,7
Finesse	1 MHz
Largeur du faisceau	3 mm
Hauteur du faisceau	1 mm
Température (°C)	Réglable de 15 à 40

La diode étant en configuration Littrow, le réglage de la longueur d'onde s'effectue en modifiant l'orientation du réseau à diffraction. Pour la diode utilisée, il n'est pas nécessaire de réaligner tout le parcours optique pour chaque changement de longueur d'onde en raison de la présence d'un miroir supplémentaire placé en sortie de la tête laser (non montré en **figure 3.3a.**) tournant en même temps que le réseau. C'est ainsi que la modification d'orientation du faisceau sortant est compensée en temps réel permettant de conserver son alignement. Ceci est différent de la configuration Littman-Metcalf puisque dans cette configuration seule le miroir bouge. Avec la configuration Littrow, la longueur d'onde du faisceau sortant et l'angle θ entre la normale du réseau et le faisceau sont reliés par la relation :

$$2. d. \sin\theta = \frac{1}{\sigma} \quad (3.1)$$

avec σ le nombre d'onde souhaité et d le pas du réseau.

Une fois le réglage du nombre d'onde effectué en actionnant manuellement le réseau, la diode permet le balayage automatique d'une gamme spectrale d'environ 1 cm^{-1} . Avant de lancer une mesure, on s'assure que le faisceau soit bien monomode (pas de saut de mode) sur toute la durée du balayage, en modifiant soit le courant, soit la température de consigne du laser si nécessaire.

La largeur spectrale du rayonnement laser doit être négligeable par rapport à la largeur des raies d'absorption que l'on observe. Ici, elle est de 1 MHz soit $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. La largeur Doppler pour une raie du CO_2 à $6233,183 \text{ cm}^{-1}$ est de $\Gamma_D = 5,764 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante. Ainsi, la largeur Doppler de cette raie d'absorption est 175 fois plus large que le rayonnement laser. Par conséquent, l'influence de la largeur spectrale du rayonnement laser est négligeable pour les études que nous avons effectuées.

3.2. La cellule à passages multiples

Les cellules à passages multiples sont utilisées pour l'étude des gaz lorsque l'on veut effectuer des mesures dans des gammes de pressions importantes. En effet, ces cellules permettent de modifier le parcours optique de façon à toujours travailler à des atténuations de lumière comprises entre 30 % et 60 %. Une atténuation de cet ordre de grandeur est nécessaire si l'on souhaite réaliser des mesures d'un rapport S/B optimal.

Il existe plusieurs types de cellule à passages multiples dont les plus connues sont :

- les cellules de type White [*White 1942, White 1976*]
- les cellules de type Herriott [*Herriott 1965*]

Ces cellules permettent d'obtenir des trajets optiques pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de mètres. L'augmentation du trajet optique permet l'augmentation de la sensibilité car des raies de faibles intensités deviennent ainsi détectables. En revanche, sur des raies de fortes intensités, un trajet long permet la détection des molécules de faible rapport de mélange. La différence principale entre une cellule de type Herriot (pas décrite en détail dans cette thèse) et celle de type White est une ouverture optique plus large de la dernière qui laisse donc passer un faisceau de plus grand angle d'acceptance. D'autres contraintes sont à prendre en compte pour ce type de cellule. En raison des multiples réflexions du faisceau sur les

miroirs, des pertes d'intensité lumineuse existent et sont régies par une loi décrite par l'équation suivante :

$$i = i_0 \cdot r^{N_r} \quad (3.2)$$

avec r le coefficient de réflectivité des miroirs et N_r le nombre de réflexion ($N_r = 2 \cdot n + 1$ avec $n \geq 1$). N_r est donc naturellement limité.

Dans notre étude, c'est une cellule de type White qui a été utilisée. Elle a une longueur de base de 1 m et nous a permis d'obtenir des parcours allant de 4 à 40 m. Le coefficient de réflectivité des trois miroirs de cette cellule est d'environ 0,95 à la longueur d'onde de 1,6 μm .

Détermination du trajet optique

Le trajet optique à l'intérieur de la cellule est calculé en fonction du nombre d'aller-retour que le faisceau y effectue. Le nombre d'aller-retour dépend alors de l'orientation des deux petits miroirs juxtaposés (cf. **FIG 3.4.**). En jouant sur cet angle à l'aide d'une molette à l'arrière de la cellule (numérotation de l'état du miroir) que l'on peut voir sur la **figure 3.5.**, on obtient des parcours optiques différents. Les trajets optiques dans notre cellule sont des multiples de 4 m. On le détermine en actionnant la molette en même temps que l'on observe le signal du détecteur InSb produit par un faisceau laser non-atténué (cellule vide) traversant la cellule. Ce signal connaît alors des maxima qui correspondent à la réalisation des parcours optiques équivalent à $n \times 4$ m. Les indices relevés sur la molette sont indiquées dans le **tableau 3.3.** pour des longueurs de cellule entre 4 et 40 m. Lorsque le nombre de réflexions augmente au-delà de $n = 10$, un recouvrement partiel des taches de réflexion dû à la taille du faisceau laser empêche de déterminer la longueur du trajet optique avec précision le limitant ainsi à 40 m. Outre l'équation (3.2), c'est donc aussi cet effet qui détermine le maximum de N_r [Eq.(3.2)].

Une méthode alternative pour déterminer le parcours du faisceau est de compter le nombre de taches présentes sur le miroir fixe (celui de droite sur la **figure 3.4a.**) lorsque l'on injecte un laser dans la cellule comme le montre la **figure 3.4.**

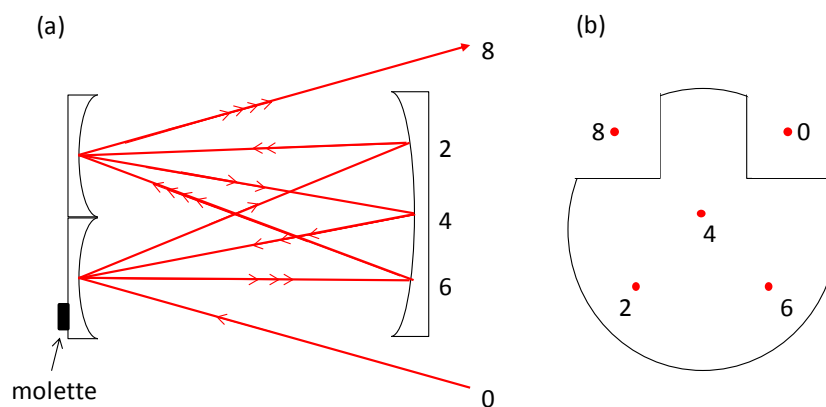


FIG. 3.4. Schéma du trajet optique parcouru par un faisceau laser dans la cellule de White. Le trajet représenté est de 8 m.

Sur cette figure est représenté un trajet de 8 m dans notre cellule. On remarque alors 3 taches sur le miroir fixe (**figure 3.4b.**). Le faisceau laser entre dans la cellule en position 0 et ressort de celle-ci en position 8. Les taches 2, 4 et 6 correspondent aux « frappes » du laser sur le miroir fixe et sont donc les taches que l'on observe. On peut ainsi calculer le trajet total de la façon suivante :

$$\text{Trajet} = 2(N + 1).L \quad (3.3)$$

où N est le nombre de taches et L la longueur de base de la cellule (ici $L = 1$ m)



FIG. 3.5. Photo de l'arrière de la cellule avec le repère numérique de position des miroirs juxtaposés.

TAB. 3.3. Table des indices correspondant aux différentes longueurs de cuve.

Trajet (m)	Indice d'angle des miroirs (sur la molette)
4	75
8	364
12	457
16	503
20	532
24	549
28	562
32	571
36	579
40	585

3.3. L'interféromètre de Fabry-Pérot

Il permet de construire une échelle précise de fréquence relative sur l'axe des abscisses. En effet, la précision du lambdamètre que nous utilisons (Burleigh, WA1100 ; description ci-dessous), étant de 10^{-2} cm^{-1} , elle n'est pas suffisante pour notre mesure.

L'interféromètre confocal de Fabry-Pérot (Toptica Photonics FPI 100) utilisé est schématisé sur la **figure 3.6**. La cavité est formée par deux miroirs de rayon de courbure r séparés par une distance d . Le réglage est optimal lorsque $r = d$. Dans le cas contraire, des modes additionnels peuvent être observés alors que le faisceau incident est généralement monomode. Pour un tel interféromètre confocal, la séparation entre deux maxima de l'interférogramme (appelée intervalle spectral libre, ISL) est donnée par [\[Demtröder 2003\]](#) :

$$ISL = \frac{1}{4d} \quad (3.4)$$

Dans notre cas, les miroirs utilisés ont un rayon de courbure de 75 mm. Lorsque le réglage est optimal (cf. paragraphe ci-dessus), d vaut également 75 mm ce qui donne $ISL = \frac{1}{30} \text{ cm}^{-1}$ soit 1 GHz.

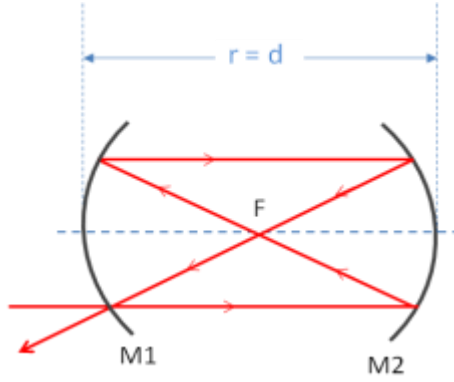


FIG. 3.6. Schématisation de l'étalon FPI 100.

La réflectivité des miroirs (ρ) est $\rho = 99,7\%$. Selon [Demtröder 2003], on peut en déduire la résolution spectrale de la cavité exprimée en demi-largeur à mi-hauteur (HWHM):

$$R_{(HWHM)} = ISL \cdot \frac{1 - \rho^2}{2 \cdot \pi \cdot \rho} \quad (3.5)$$

Dans notre cas, $R_{(HWHM)} = 1$ MHz soit $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Pendant un scan qui dure typiquement 10 s, on observe sur le signal issu de la cavité Fabry-Pérot des minima et des maxima appelés franges d'interférence par la suite (cf. **FIG. 3.7**). L'écart entre deux maxima correspond à l'ISL soit à 1 GHz.

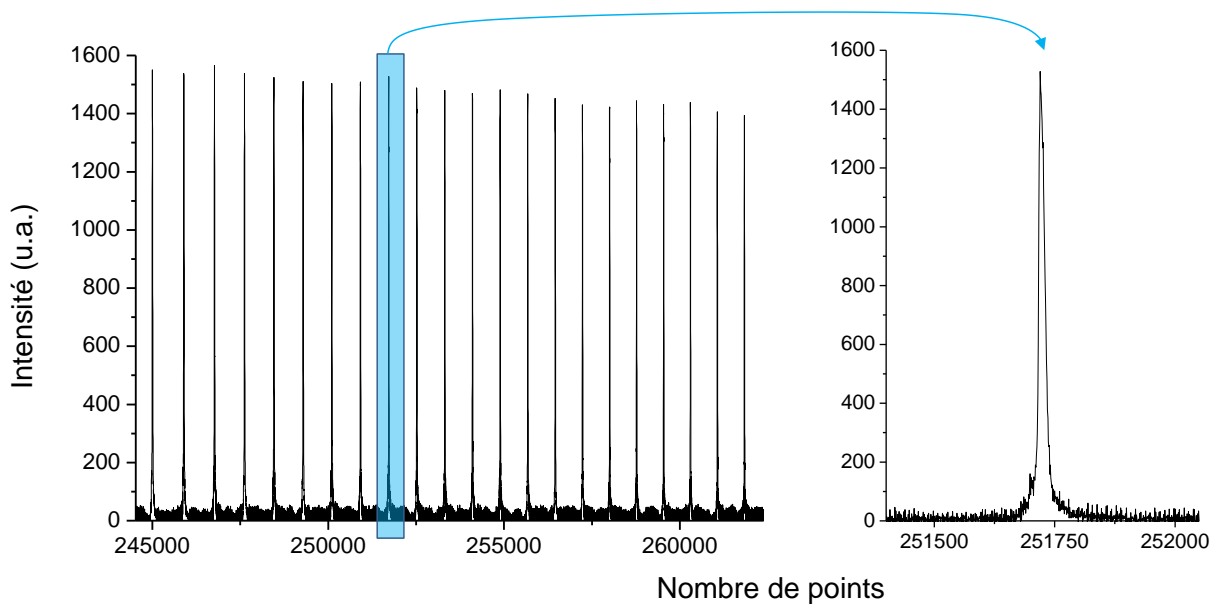


FIG. 3.7. Exemple d'interférogramme en sortie du Fabry-Pérot.

Afin de construire notre axe en fréquence et donc de projeter nos signaux temporels dans l'espace des nombres d'ondes, il a été nécessaire de relever les maxima de chaque

interférogramme Fabry-Pérot. Pour cela, nous avons ajusté, à l'aide d'un programme FORTRAN, chaque frange d'interférence mesurée par un profil gaussien comme montré sur la **figure 3.8**. Dans cette figure, les points noirs représentent les mesures (cadence d'acquisition sur ordinateur : 2000 points/s ; vitesse de balayage de $0,08 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$) et la courbe rouge représente l'ajustement par le profil gaussien. Les maxima de chaque frange d'interférence sont ainsi déterminés comme étant la médiane de chaque profil gaussien.

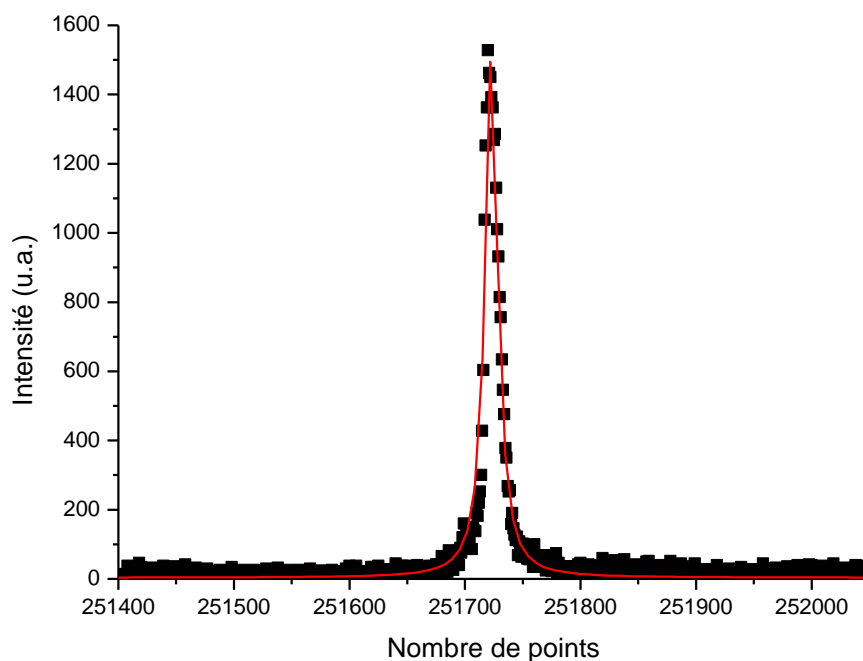


FIG. 3.8. Exemple d'un maximum du signal issu de l'étalon Fabry-Pérot (points noirs) ajusté par une gaussienne (ligne rouge).

Le **tableau 3.4**. présente un exemple des pics dans une rampe de balayage de diode laser et leur nombre d'onde relatif par rapport au premier pic. Pour un scan d'environ $0,72 \text{ cm}^{-1}$, le nombre de pics dans une rampe de balayage est de 21.

TAB. 3.4. Positions des pics en fonction du temps et nombre d'onde relatif par rapport au premier pic.

Pic	1	2	3	...	21
temps	t_1	t_2	t_3		t_{21}
Nombre d'onde relatif par rapport au premier pic	0	ISL	2ISL	...	20ISL

Nous avons besoin de connaître le nombre d'onde relatif à n'importe quel instant dans notre rampe de balayage de la diode laser. Pour cela, les positions des pics en fonction du temps sont ajustées par un polynôme du troisième degré. Ceci nous donne alors accès au

signal en fonction du nombre d'onde relatif. La **figure 3.9.** montre un exemple d'ajustement des écarts de chaque pic au premier pic (en cm^{-1}) par un polynôme du troisième degré et les différences entre les valeurs observées et celles calculées par la fonction d'ajustement. Cette figure est tracée pour un ajustement sur $0,35 \text{ cm}^{-1}$ correspondant au spectre mesuré à la pression de 20 Torr pour la raie R(06) centrée à $6233,182896 \text{ cm}^{-1}$. Ainsi, nous avons pris en compte uniquement les pics du signal Fabry-Pérot autour de la raie d'absorption. Sur la **figure 3.9.b**, on observe que les différences sont aléatoires et la déviation standard est, dans ce cas, d'environ $6.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. L'étalon Fabry-Pérot utilisé ayant une résolution de 1 MHz ($\cong 3,33.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$), la précision sur le nombre d'onde obtenue par cet ajustement est donc un peu plus élevée que celle-ci mais suffisante pour notre étude.

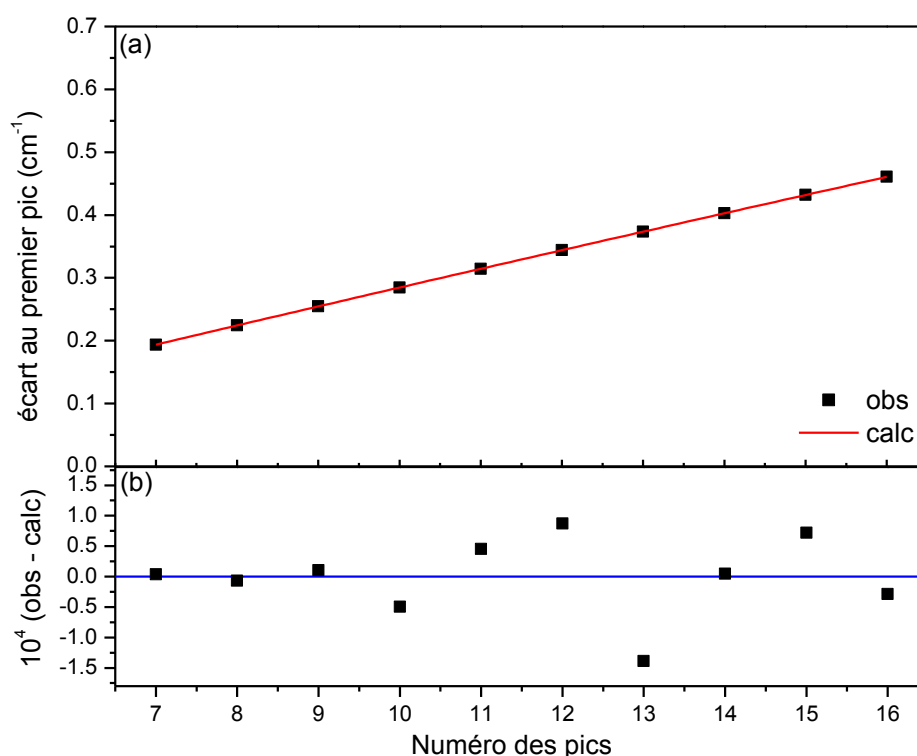


FIG. 3.9. Exemple d'ajustement déterminant le nombre d'onde relatif. (a) L'écart entre deux pics correspond à 1 GHz. L'écart du pic n au premier pic (en cm^{-1}) est tracé en fonction du numéro des pics (« obs », points noirs) puis ajusté à l'aide d'un polynôme du troisième degré (« calc », courbe rouge). (b) Différence entre les observations et la fonction d'ajustement.

Comme expliqué plus haut, il convient de vérifier que le rayonnement émis par la diode laser est bien monomode. Des modes supplémentaires se traduisent par la présence de franges de bien plus faible intensité sur l'interférogramme du Fabry-Pérot comme démontrés

sur la **figure 3.10**. Si de tels modes apparaissent, il est nécessaire de changer les paramètres de la diode laser (courant, température) afin de retrouver une émission monomode.

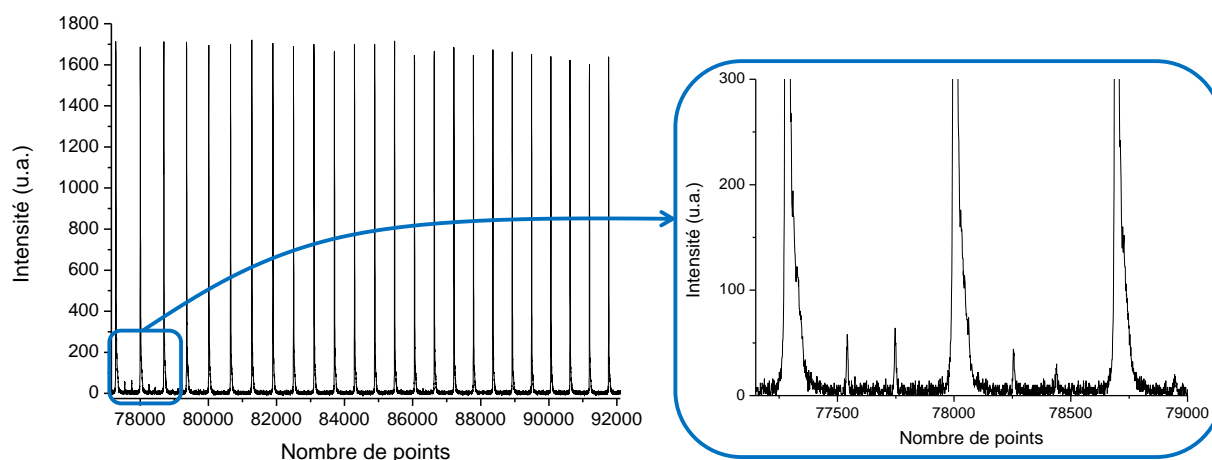


FIG. 3.10. Observation des pics d'interférences d'un mode parasite.

En résumé, grâce à notre étalon Fabry-Pérot, on peut accéder à l'échelle des nombres d'onde relatifs avec une précision inférieure à 10^{-4} cm^{-1} .

3.4. Le système de détection

Il est utile de rappeler ici que notre montage expérimental doit permettre la mesure de paramètres spectroscopiques de profils des raies d'absorption des molécules. Pour ce faire, nous mesurons la variation d'absorption (ou intensité du faisceau) en fonction de la longueur d'onde du faisceau. Il est non seulement important de disposer d'une bonne précision sur l'échelle de nombre d'onde, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, mais la déformation éventuelle du signal dans l'axe des ordonnées doit aussi être connue. Elle est surtout liée à l'électronique de la détection synchrone et/ou à d'autres éventuelles non-linéarités dans la suite de la chaîne d'enregistrement (carte d'acquisition). C'est ce que nous allons présenter dans ce paragraphe.

3.4.1. Détecteur InSb

Nous avons utilisé un détecteur InSb (Judson technologie, modèle J10D-M204-R01M-60) pour détecter le rayonnement infrarouge. L'InSb est un composé cristallin semi-conducteur du groupe III-V constitué d'antimoine et d'Indium [Travis 2001]. L'antimoniure d'indium (InSb) possède une bande interdite étroite d'une largeur de 0,17 eV ($1371,17 \text{ cm}^{-1}$). La dépendance en température de l'énergie de la bande étroite donnée par [Littler 1985] nous permet de calculer celle-ci à la température de l'azote liquide (77 K) et vaut alors $2,34 \cdot 10^{-1} \text{ eV}$

soit $1887,38 \text{ cm}^{-1}$. La mobilité électronique de l'InSb est, quant-à elle, très élevée ($8.10^4 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$ à 300 K) [Khan 2008]. C'est donc un très bon matériau pour la détection du rayonnement IR. Le détecteur utilisé présente une très bonne sensibilité ($2,2.10^{11} \text{ cm.Hz}^{-1/2}.\text{W}^{-1}$) dans la région de 1 à $5,5 \text{ }\mu\text{m}$ [Flaud 2005].

Comme tous les détecteurs infrarouges à photodiode, le détecteur utilisé dans ce travail requière également l'utilisation d'un système de refroidissement. Pour les mesures des spectres de CO_2 , nous avons donc refroidi notre détecteur à l'aide de l'azote liquide. En effet, la **figure 3.11.** montre qu'à la température de 77 K les effets thermiques sont très faibles pour des nombres d'onde entre 0 et $6 \text{ }\mu\text{m}$. Le résultat obtenu par le détecteur [Bernath 2005] pour la gamme de longueur d'onde utilisée dans notre étude ($1,56 - 1,64 \text{ }\mu\text{m}$) sera donc moins perturbé par ces effets qu'à température ambiante. Notre détecteur opérera donc à cette température.

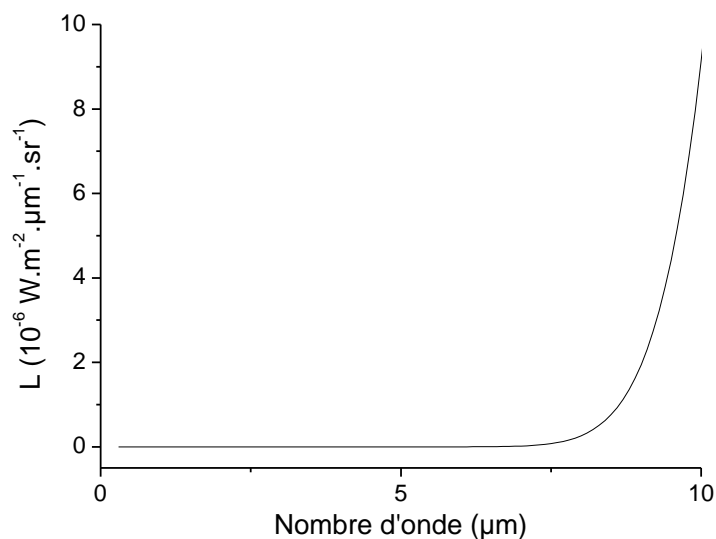


FIG. 3.11. Emission thermique selon la loi de Planck à la température de l'azote liquide (77K).

3.4.2. Principe de la détection synchrone

La détection synchrone est un système utilisé lorsque l'on veut récupérer un signal utile faible et fortement bruité. Ceci permet d'augmenter le rapport S/B. Le signal initial est de fait noyé dans un bruit aléatoire provoqué par le rayonnement thermique IR auquel est exposé le détecteur. A ce bruit s'ajoute ce que l'on appelle le bruit électrique dû à l'électronique. Les lasers à diode possèdent également une non-stabilité en intensité plus ou moins grande, ce qui complique l'exploitation des mesures.

Le principe de la détection synchrone repose sur la modulation du signal initial par une fonction périodique de fréquence connue. Cette fonction peut être sinusoïdale ou rectangulaire [Max 1981]. La modulation rectangulaire permet une simplification de l'appareillage puisque la fonction de modulation ne peut prendre que deux valeurs, 0 et 1. C'est cette méthode que nous avons utilisé. Dans notre montage, le signal rectangulaire est obtenu à l'aide du chopper (ou hacheur) mécanique de fréquences variables sur le parcours optique.

Notre montage de détection synchrone est détaillé sur la **figure 3.12**. Celui-ci comprend une source laser et un chopper mécanique permettant de moduler le signal.

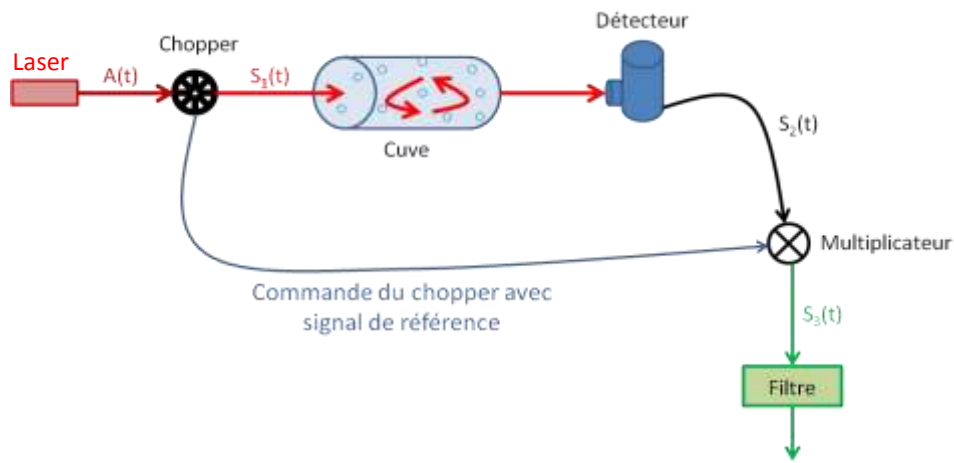


FIG 3.12. Représentation schématique du principe de détection synchrone.

Nous pouvons décrire plusieurs signaux présents sur ce schéma. Le premier correspond au signal laser lentement variable $A(t)$. C'est ce signal qui va être modulé par le hacheur. On a alors un signal $S_1(t)$ pouvant s'écrire de la façon suivante :

$$S_1(t) = A(t) \cdot \cos(\omega_m t) \quad (3.6)$$

avec $\omega_m = 2 \cdot \pi \cdot f_m$ où f_m est la fréquence du chopper (fréquence de modulation). Le passage dans la cellule et dans le détecteur ajoute à ce signal un bruit aléatoire $B(t)$. On a alors :

$$S_2(t) = S_1(t) + B(t) = A(t) \cdot \cos(\omega_m t) + B(t) \quad (3.7)$$

La démodulation consiste à multiplier le signal $S_2(t)$ bruité par un signal de référence ayant la même fréquence f_m que celui-ci. On obtient le signal $S_3(t)$ tel que :

$$S_3(t) = S_2(t) \cdot \cos(\omega_m t) = (A(t) \cdot \cos(\omega_m t) + B(t)) \cdot \cos(\omega_m t) \quad (3.8)$$

Soit
$$S_3(t) = \frac{A(t)}{2} + \frac{A(t)}{2} \cdot \cos(2\omega_m t) + B(t) \cdot \cos(\omega_m t) \quad (3.9)$$

On voit alors que notre signal comporte trois composantes. La première (en rouge) est une composante constante de valeur $\frac{A(t)}{2}$. La seconde (en vert) est centrée sur une pulsation de $2\omega_m$ et enfin la troisième (en bleu), composante « porteuse » du bruit centrée sur la pulsation ω_m . Nous pouvons « éliminer » le bruit en filtrant la composante « porteuse » à l'aide d'un filtre passe-bas (de fréquence de coupure f_c) et ainsi récupérer le signal de la composante continue $\frac{A(t)}{2}$.

Nous pouvons optimiser le rapport S/B. En effet, celui-ci sera d'autant plus grand que la constante de temps $\left(T_c = \frac{1}{f_c}\right)$ du filtre sera grande (f_c petit). Par contre, pour ne pas déformer le signal mesuré, ce temps d'intégration T_c et la durée du balayage de la source laser doivent être judicieusement choisis. En effet, si le temps d'intégration est trop long, le signal sera déformé et s'il est trop court, le rapport S/B sera fortement réduit. Ces considérations imposent donc deux conditions complémentaires pour déterminer T_c [Max 1981] :

- T_c doit être supérieur à la période du chopper $\left(T_m = \frac{1}{f_m}\right)$ pour éliminer au maximum le résidu de la modulation :

$$T_c \gg T_m \leftrightarrow T_c \gg \frac{1}{f_m} \leftrightarrow T_c \cdot f_m \gg 1 \quad (3.10)$$

Nous avons travaillé avec une fréquence de modulation du chopper $f_m = 3$ kHz, le temps d'intégration T_c doit donc être au minimum égal à 0,33 ms.

- La fonction d'appareil introduite par la détection synchrone doit avoir une largeur négligeable face aux largeurs Doppler Γ_D des raies mesurées pour ne pas les déformer à faible pression. La fonction d'appareil de notre amplification à détection synchrone a une forme triangulaire de demi-largeur à mi-hauteur ($T_c \cdot \nu$) où T_c est la constante de temps (en s) et ν la vitesse de balayage spectral (en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [Flaud 2005]. Il nous faut donc :

$$T_c \ll \frac{\Gamma_D}{\nu} \quad (3.11)$$

En combinant ces deux limites, on a alors :

$$\frac{1}{f_m} \ll T_c \ll \frac{\Gamma_D}{v} \quad (3.12)$$

À titre d'exemple, pour la transition de CO₂ centrée à 6233,182896 cm⁻¹, la largeur Doppler est de : $\Gamma_D = 5,764.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante. Notre vitesse de balayage est de 0,08 cm⁻¹.s⁻¹, T_c doit alors vérifier :

$$0,33 \text{ ms} \ll T_c \ll 70 \text{ ms} \quad (3.13)$$

3.4.3. Influence de la détection synchrone sur le profil spectral de la raie

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la constante de temps T_c choisie pour l'intégration du signal peut augmenter le bruit (résidu de modulation) et/ou déformer le signal mesuré si elle n'est pas adaptée. Le signal enregistré peut être décrit comme étant la convolution suivante :

$$T(\sigma(t)) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{app}(t - \tau) \exp\{-A[\sigma(t)]\} d\tau \quad (3.14)$$

avec F_{app} la fonction d'appareil de la détection synchrone et A l'absorbance spectrale de la raie mesurée.

Nous avons pu vérifier l'influence de la détection synchrone sur le profil des raies mesurées en simulant des spectres du dioxyde de carbone par un profil de Voigt (« vrai spectre »). Ces spectres ont été simulés à température ambiante pour une largeur Lorentzienne de 0,001316 cm⁻¹. Cette largeur correspond à la largeur Lorentzienne d'une transition de CO₂ à 10 Torr, pression minimale utilisée dans nos mesures. Le pas de calcul utilisé est identique à celui des mesures soit 4.10⁻⁵ cm⁻¹. Ces spectres sont ensuite convolués avec une fonction d'appareil triangulaire représentant la détection synchrone F_{app} de largeur à mi-hauteur 2. v. T_c (avec v la vitesse de balayage) comme il a été montré dans la Réf. [Flaud 2005]. Ces résultats sont ensuite ajustés par un profil de Voigt afin de déterminer la largeur Lorentzienne après convolution. Les résultats de cette simulation sont présentés sur la **figure 3.13**. Sur cette figure, nous avons donc représenté la comparaison entre un spectre « vrai » non convolué et les spectres convolués avec des fonctions d'appareil correspondant à des constantes de temps de plus en plus importantes pour une vitesse de balayage de 0,08 cm⁻¹.s⁻¹. Les résidus normalisés par l'absorption maximale du spectre « vrai » sont représentés en bas de cette

figure pour les constantes de temps $T_c = 0,33$ ms (en rouge), $T_c = 0,64$ ms (en vert), $T_c = 2$ ms (en bleu) et $T_c = 5$ ms (en rose).

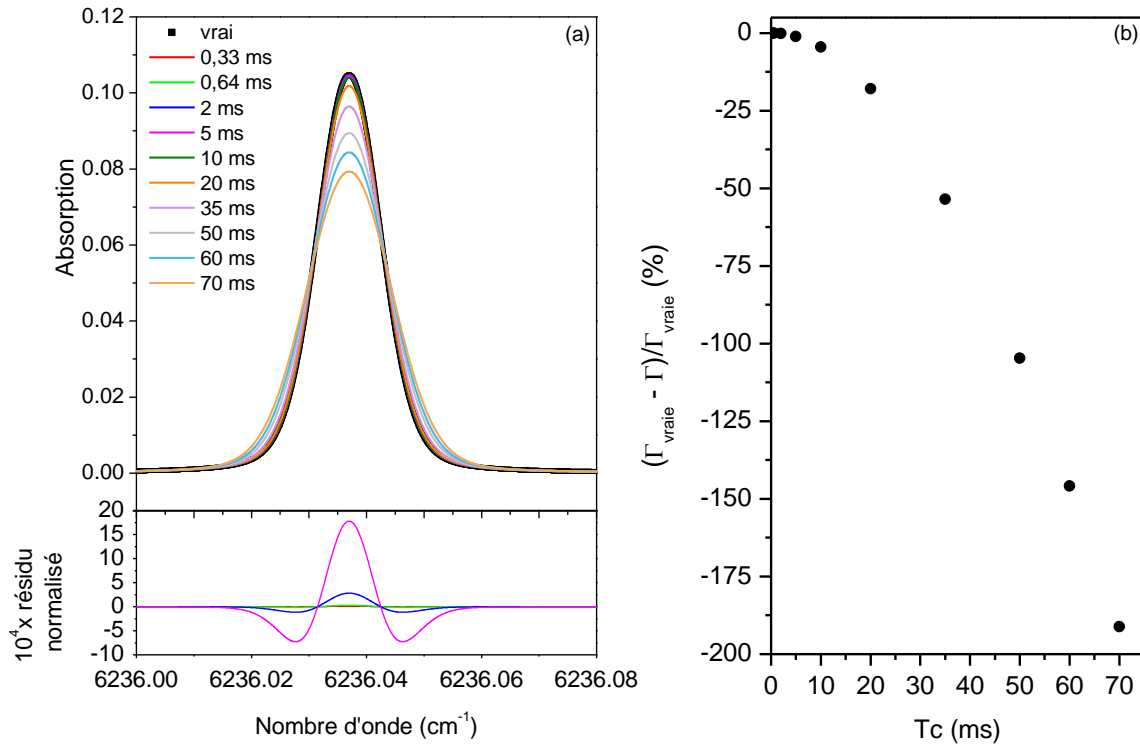


FIG 3.13. Influence de la constante de temps de la détection synchrone (a) sur une raie spectrale de CO₂ centrée à 6236,03699 cm⁻¹ et (b) sur la largeur Lorentzienne ajustée.

La **figure 3.13b** montre quant à elle une comparaison entre la valeur « vraie » de la largeur utilisée dans la simulation ($\Gamma_L = 0,001316$ cm⁻¹) et les largeurs obtenues par ajustement des spectres convolués avec un profil de Voigt. Ces résultats sont repris dans le **tableau 3.5**.

Les résultats montrent alors que l'influence de la fonction d'appareil de la détection synchrone sur la largeur Lorentzienne déterminée est négligeable pour $T_c = 0,33$ ms (erreur de 0,006 %), $T_c = 0,64$ ms (erreur de 0,019 %) ou encore $T_c = 2$ ms (erreur de 0,179 %). Lorsque T_c vaut 5 ms, l'erreur est acceptable dans le cadre de notre étude (1,135 % sur la largeur et environ 0,15 % sur le résidu). Il est à noter que cette erreur diminue fortement lorsque la pression augmente. Nous avons donc choisi de travailler avec une constante de temps de 5 ms pour nos mesures, cette valeur permettant de réduire le bruit sans trop déformer notre profil de raie.

TAB. 3.5. Récapitulatif de l'influence de la fonction d'appareil sur la largeur d'une raie.

Tc (ms)	Vraie largeur (cm ⁻¹)	Largeur obtenue (cm ⁻¹)	Différence (%)
0,33	0,00131579	0,00131592	0,006
0,64		0,00131605	0,019
2		0,00131816	0,179
5		0,00133079	1,135
10		0,00137553	4,537
20		0,00155224	17,968
35		0,00201974	53,503
50		0,00269421	104,757
60		0,00323487	145,855
70		0,00383145	191,193

3.5. Les autres éléments du dispositif expérimental

D'autres appareils nous permettent de mesurer les paramètres importants de nos expériences, à savoir la pression dans la cellule, le nombre d'onde centrale de la raie mesurée ou encore la visualisation des différents signaux de sortie du montage expérimentale.

3.5.1. Lambdamètre

C'est grâce à cet appareil que nous pouvons savoir à quel nombre d'onde nous travaillons. Nous avons utilisé un lambdamètre de la marque Burleigh, modèle WA1100 qui mesure, en temps réel et avec une précision de 10^{-2} cm⁻¹, le nombre d'onde du rayonnement émis par la diode laser. Cela nous a permis de contrôler en permanence pendant la manipulation l'émission spectrale du laser lors du balayage autour de chaque raie ($\Delta\sigma$). Cette mesure repose sur le principe d'un interféromètre de Michelson tout comme la spectroscopie à transformée de Fourier. Notre lambdamètre est calibré en longueur/nombre d'onde à l'aide d'un laser He-Ne émettant à 632,816 nm. Notons que la précision de 10^{-2} cm⁻¹ n'est pas suffisante pour nos mesures, d'où la nécessité de l'utilisation de l'étalon Fabry-Pérot décrit ci-dessus.

3.5.2. Mesure de la pression

Une connaissance précise de la pression à l'intérieur de la cuve est nécessaire pour notre étude. En effet, les paramètres spectroscopiques que l'on souhaite mesurer dépendent de la pression. La précision sur la mesure de pression contraint donc la précision que l'on aura

sur ces paramètres. Nous avons utilisés trois manomètres de type MKS Baratron (modèles 627B11TDC1B, 627BX12TDC1B et 627DX13TDC1B) afin de la mesurer. Ce type de manomètre mesure la capacité d'un condensateur dont une borne est une plaque métallique et l'autre une membrane métallisée déformable par l'action de la pression à mesurer. Ce système de mesure de pression est, à l'heure actuelle, le meilleur qu'il soit (mis à part la mesure par spectroscopie optique). Etant connectés à un contrôleur à deux voies (modèle MKS PR4000F), ces trois appareils ont une résolution d'affichage de 0,12%. Leur précision absolue est aussi de cet ordre de grandeur. Leurs gammes de pression sont respectivement:

- MKS Baratron type 627B (modèle 627B11TDC1B), pour une gamme de pression de 10^{-3} à 10 Torr
- MKS Baratron type 627B (modèle 627BX12TDC1B), pour une gamme de pression de 1 à 100 Torr
- MKS Baratron type 627D (modèle 627DX13TDC1B), pour une gamme de pression de 1 à 1000 Torr

3.5.3. Oscilloscope numérique

L'oscilloscope numérique utilisé est un modèle WaveSurfer 104MXs-B de la marque Lecroy (4 voies d'affichage + 1 voie de trigger). Il nous permet de visualiser les différents signaux de sortie afin d'optimiser le réglage (optimisation de l'amplitude du signal, suppression des sauts de mode ...). Les signaux suivis sont donc celui du détecteur InSb, du Fabry-Pérot et celui de la rampe du courant de balayage de la diode laser. Tous ces signaux sont enregistrés sur ordinateur (acquisition des données) une fois le réglage optimisé.

3.6. Acquisition et traitement des données

3.6.1. Acquisition des données

Pour l'acquisition des données, nous avons utilisé une carte d'acquisition NI PCI 6123 (National Instruments) se montant sur un bus PCI et permettant de récupérer les données sur un ordinateur fonctionnant sous Windows 7. Cette carte possède 8 entrées analogiques à échantillonnage simultané (500 kéch/s⁽¹⁾ et par voie) à une résolution verticale de 16 bits. Quatre gammes dynamiques d'entrée sont possibles entre $\pm 1,25$ et ± 10 V. De plus, cette carte possède une mémoire interne. Nous l'avons pilotée grâce à une interface de mesure

⁽¹⁾ Kilo échantillons par seconde

virtuelle ("VI", *virtuel instrument*) développée sous LabView. Trois signaux ont été enregistrés :

- Le signal en sortie de la détection synchrone correspondant au signal du détecteur InSb. Ce signal mesure donc la transmission de notre échantillon gazeux dans la cellule,
- Le signal en sortie de la photo-diode de la cavité confocale du Fabry-Pérot permettant l'échantillonnage de notre échelle de fréquence,
- Le signal de la diode de retour de l'ECDL 100 qui correspond au signal de la rampe du courant de balayage et constituant un deuxième contrôle de la qualité du faisceau.

Grâce à l'interface LabView, nous avons pu choisir notre fréquence d'échantillonnage (le plus souvent, nous avons utilisé 2000 pts/s) de la carte ainsi que le temps de mesure. Le début de la mesure est contrôlé par l'utilisateur et celui-ci peut stopper l'acquisition à tout moment pendant la mesure. Un exemple des signaux enregistrés sur les trois voies est donné sur la **figure 3.14.** pour la raie centrée à $6233,182896 \text{ cm}^{-1}$ de CO_2 à température ambiante et pour une pression de 150,2 Torr.

Afin de réaliser l'enregistrement des spectres, nous avons suivi la procédure décrite ci-dessous :

- On règle la longueur du trajet optique voulu et on mesure ensuite le signal de référence à vide qui nous servira à déterminer notre ligne de base expérimentale.
- On introduit une forte pression de CO_2 (la plus haute de chaque série de mesures) dans la cellule afin d'enregistrer le spectre correspondant.
- Pour les mesures de CO_2 pur, on diminue la pression de CO_2 successivement et on enregistre les spectres correspondants à chaque pression voulue.
- Pour les mesures de CO_2 dans N_2 , après avoir introduit la quantité voulue de CO_2 , on introduit progressivement de l'azote dans la cellule et on enregistre le spectre correspondant à chaque pression.
- Entre chaque gamme de pression, on fait le vide dans la cellule pour mesurer une ligne de base afin d'en vérifier la stabilité et on change le trajet optique avant de recommencer la procédure.
- A la fin de la mesure, on mesure un spectre à vide.

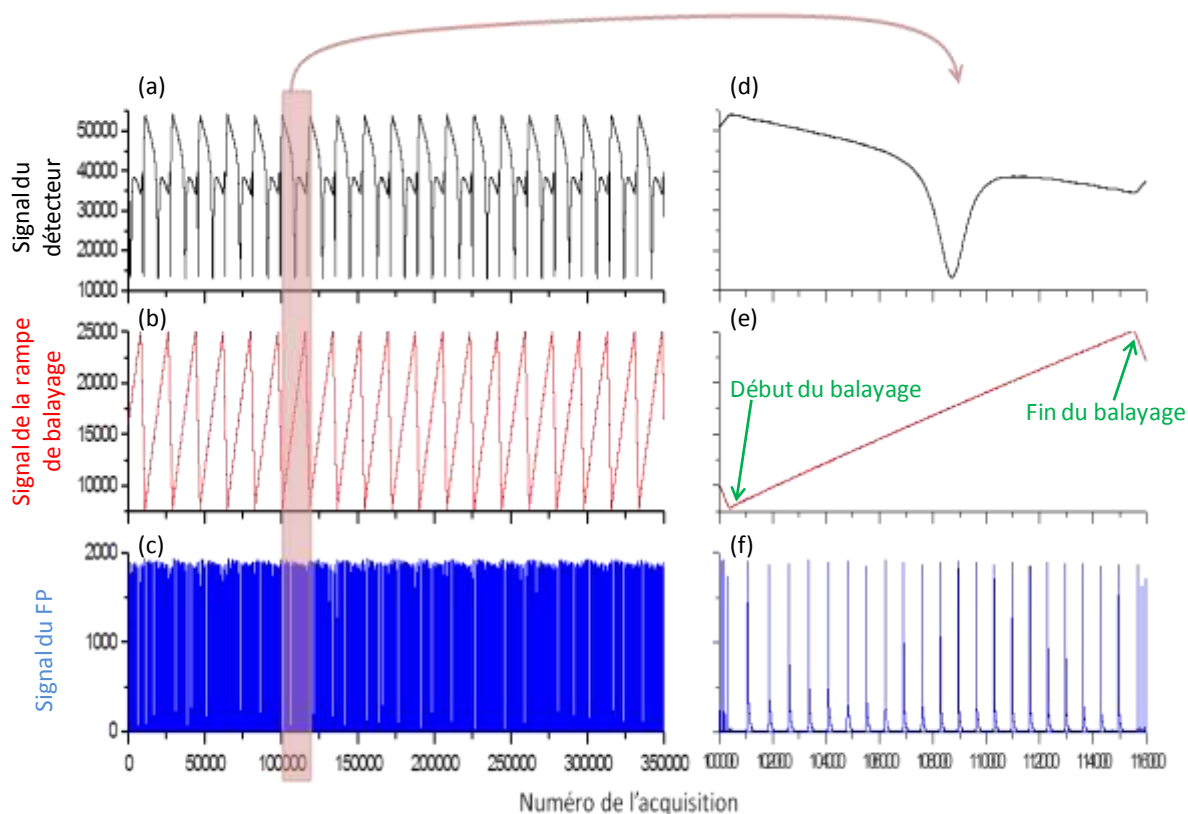


FIG 3.14. Exemple des signaux enregistrés pour la raie de CO_2 (pur) centrée à $6233,182896 \text{ cm}^{-1}$. La mesure a été faite à température ambiante et pour une pression de 150,2 Torr. Les graphes de gauche représentent (de haut en bas) le signal du détecteur avec la raie d'absorption, le signal de la rampe de balayage et enfin le signal du Fabry-Pérot. A droite, nous avons zoomé ces mêmes graphes sur une seule rampe de balayage.

3.6.2. Traitement des données

Nous avons utilisé un programme FORTRAN afin de traiter les données. Ce programme permet d'obtenir un spectre final en moyennant les signaux de toutes les rampes de balayage pour une condition expérimentale donnée permettant ainsi d'augmenter le rapport S/B. Pour cela, le programme utilise différentes étapes décrites ci-dessous :

- Tout d'abord, on se consacre au fichier de la ligne de base (spectre à vide). Pour cela, on détermine l'intervalle de chaque rampe de balayage à l'aide du signal de retour de la diode laser. Ce signal nous permet alors de déterminer les bornes maximales et minimales de l'intervalle de chaque rampe de balayage (cf. **FIG. 3.14e.**). Ayant les limites de chaque rampe, on moyenne le signal sur toutes les rampes (environ 20 en général) afin d'obtenir notre ligne de base finale.

- On passe ensuite au traitement des fichiers de données contenant les raies mesurées. Afin de déterminer les limites maximales et minimales de chaque rampe, la procédure décrite précédemment est utilisée.

- En divisant le signal de chaque rampe par la ligne de base, on obtient le spectre en transmission correspondant à une rampe de balayage. Afin de convertir l'axe des abscisses en nombre d'onde relatif, le signal du Fabry-Pérot est utilisé (cf. **partie 3.3**).

- Pour chaque rampe de balayage, on recherche alors le minimum du signal du détecteur au voisinage du centre de la raie d'absorption. Afin de déterminer précisément cette position, un ajustement local par un polynôme du second ordre est effectué comme le montre la **figure 3.15**. Ce point est ensuite attribué au nombre d'onde zéro. On peut ainsi construire notre échelle de nombre d'onde relative, pour cette rampe, à l'aide de l'étalon Fabry-Pérot.

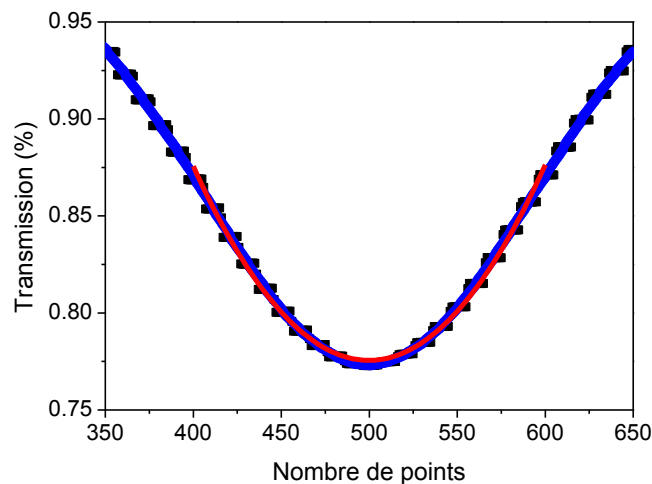


FIG. 3.15. Exemple de détermination du minimum sur le signal du détecteur par ajustement par un polynôme d'ordre 2. Les points noirs représentent le signal brut en sortie du détecteur, les points bleus représentent le signal moyenné sur 10 points et la courbe rouge représente le polynôme du second degré utilisé pour l'ajustement.

- Les échelles de nombre d'onde pour toutes les rampes étant en notre possession, on peut à présent connaître le nombre d'onde correspondant à chaque point de mesure. Grâce à la position du centre de la raie déterminée précédemment, on peut additionner les différents spectres mesurés (**figure 3.16a**) pour chaque rampe sur une unique échelle de nombre d'onde. En divisant ensuite cette somme par le nombre total de rampes mesurées, on obtient un spectre moyen (**figure 3.16b**). Le spectre final ainsi obtenu en transmission est ensuite ajusté par différents profils décrits dans le **chapitre 5**.

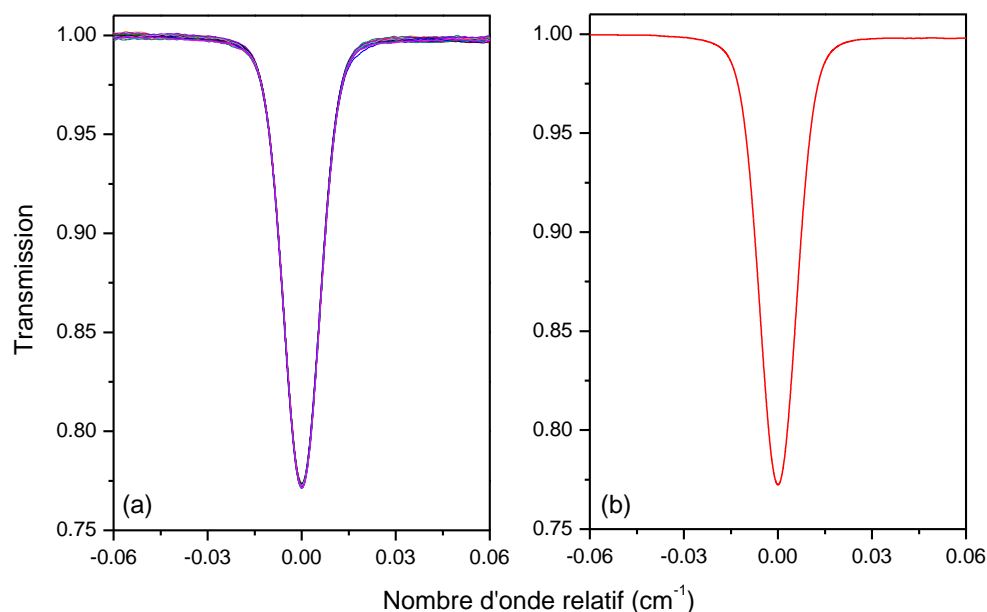


FIG 3.16. Exemple de spectre en transmission d’une transition de CO_2 centrée à $6313,002599 \text{ cm}^{-1}$, mesuré à 296 K pour une pression de 9,75 Torr. (a) Superposition des différents spectres d’une mesure typique (b) spectre final obtenu en moyennant tous les spectres présentés en (a).

Pour les spectres de mélange $\text{CO}_2 - \text{N}_2$, un autre traitement a dû être effectué en raison d’oscillations présentes dans nos mesures (cf. **FIG. 3.17.**, spectre moyenné en bleue). Ces oscillations sont dues aux réflexions entre les différents éléments optiques et persistent malheureusement malgré l’utilisation de deux isolateurs optiques (un intégré dans la tête laser, l’autre sur le trajet du montage optique (cf. fig. 3.2). En effet, la pression de CO_2 étant plus faible pour ces mesures, il a été nécessaire de travailler avec des trajets optiques plus importants. L’intensité du signal est par conséquent moindre à cause des multiples réflexions dans la cellule de White. Ceci a provoqué l’apparition d’oscillations perturbant la détermination des paramètres spectroscopiques des transitions pour les mélanges $\text{CO}_2 - \text{N}_2$. Afin de s’affranchir de ces artefacts, nous avons simulé une fonction sinusoïdale de même fréquence que les oscillations observées pour chaque spectre moyenné. Ensuite, cette sinusoïde est soustraite à notre spectre moyenné afin d’obtenir un spectre « amélioré » sans oscillations que l’on utilisera pour la détermination des paramètres spectroscopiques. Un exemple de ce traitement est présenté sur la **figure 3.17.** pour la transition centrée à $6236,03699 \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante pour une pression totale de 100 Torr (rapport de mélange de 20 %).

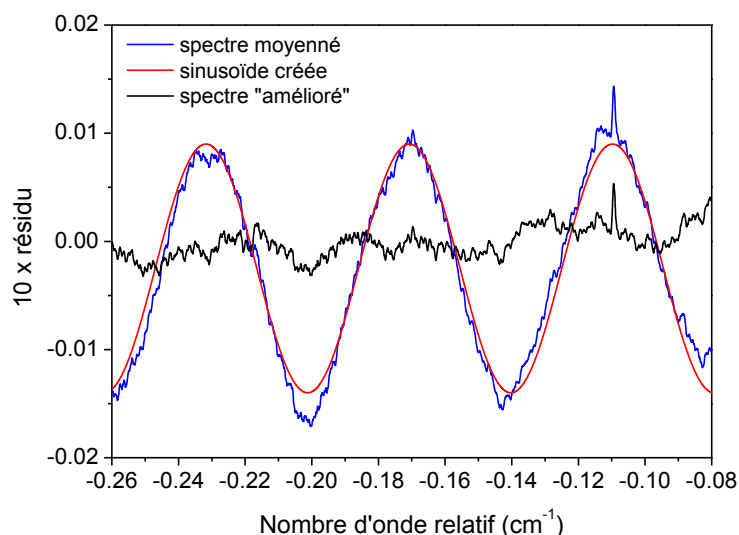


FIG 3.17. Exemple de traitement des oscillations pour la transition centrée à $6236,03699 \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante pour une pression totale de 100 Torr (20 Torr de CO_2 pur). La courbe bleue est le résidu (Obs-Calc) de notre spectre moyenné ajusté par un profil de Voigt, la courbe rouge représente la fonction sinusoïdale créée et la courbe noir le spectre amélioré après soustraction de la sinusoïde.

3.6.3. Liste des mesures effectuées

Dix transitions de CO_2 auto perturbé dans les bandes $(30012) \leftarrow (00001)$ (1 transitions) et $(30013) \leftarrow (00001)$ (9 transitions) et quatre transitions de CO_2 perturbé par N_2 dans la bande $(30013) \leftarrow (00001)$ ont été mesurées. Toutes ces mesures ont été effectuées à température ambiante. Pour CO_2 pur, nous avons fait varier la pression de 2 Torr à 725 Torr tandis que pour CO_2 mélangé dans N_2 , la pression totale a variée de 20 à 760 Torr pour une pression partielle de CO_2 variant entre 5 et 50 Torr. Nous avons utilisé la cellule de White décrite dans le **paragraphe 3.2** pour nos mesures avec un trajet optique variant entre 8 et 32 m pour les mesures de CO_2 pur et entre 32 et 36 m pour les mélanges. Nos enregistrements ont été effectués avec un balayage de la diode laser de l'ordre de $0,7$ à $0,99 \text{ cm}^{-1}$ autour du centre de la raie. La fréquence d'acquisition a été réglée sur 2000 pts/s et la vitesse de balayage était d'environ $0,08 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les listes des mesures effectuées ainsi que les conditions expérimentales utilisées sont répertoriées dans le **tableau 3.6.** pour CO_2 pur et dans le **tableau 3.7.** pour le mélange $\text{CO}_2 - \text{N}_2$.

TAB. 3.6. Récapitulatif des transitions étudiées et conditions expérimentales pour les mesures de CO₂ pur.

Raie	Position (cm ⁻¹)	Bande	CO ₂ pur		Nombre de spectres
			Trajet (m)	P _{CO2} (Torr)	
R(6)	6233,182896	(30013) ← (00001)	8	709,6 → 49,98	15
			16	175,2 → 1,95	11
			32	14,99 → 3,96	6
R(10)	6236,036992	(30013) ← (00001)	8	720,0 → 47,84	15
			16	172,0 → 1,98	11
			32	14,72 → 1,97	7
R(12)	6237,421420	(30013) ← (00001)	8	714,7 → 49,82	15
			16	175,4 → 1,88	11
			32	15,01 → 5,98	5
R(14)	6238,777296	(30013) ← (00001)	8	722,8 → 48,96	15
			16	175,0 → 1,94	10
			32	15,06 → 1,97	7
R(20)	6242,672190	(30013) ← (00001)	8	721,8 → 50,00	15
			16	174,6 → 1,96	11
			32	14,84 → 1,99	7
R(24)	6245,123271	(30013) ← (00001)	8	711,0 → 50,00	16
			16	199,4 → 2,01	14
			32	20,06 → 1,97	7
R(30)	6248,577920	(30013) ← (00001)	20	714,8 → 149,6	14
			24	174,3 → 49,96	8
			32	60,57 → 1,99	8
R(34)	6250,730574	(30013) ← (00001)	20	719,4 → 150,0	8
			24	150,5 → 50,02	8
			32	53,50 → 14,99	5
R(42)	6254,666370	(30013) ← (00001)	20	719,0 → 149,4	10
			24	152,1 → 39,58	9
			32	49,93 → 4,91	6
P(38)	6313,002599	(30012) ← (00001)	20	704,0 → 149,7	10
			24	199,3 → 48,64	9
			32	100,6 → 1,96	9

TAB. 3.7. Récapitulatif des transitions étudiées dans la bande $(30013) \leftarrow (00001)$ et conditions expérimentales pour les mesures de CO_2 dans N_2 .

Raie	Position (cm^{-1})	CO_2 dans N_2			Nombre de spectres
		Trajet (m)	P_{CO_2} (Torr)	P_{tot} (Torr)	
R(6)	6233,182896	32	$4,98 \rightarrow 49,91$	$20,70 \rightarrow 756,6$	22
R(10)	6236,036992	36	$4,95 \rightarrow 49,20$	$21,36 \rightarrow 755,6$	26
R(12)	6237,421420	36	$5,05 \rightarrow 50,07$	$20,11 \rightarrow 750,5$	30
R(14)	6238,777296	36	$5,02 \rightarrow 50,22$	$20,80 \rightarrow 750,3$	44

Chapitre 4

Les simulations de dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire sont très utiles dans la prédiction et la compréhension de résultats expérimentaux car ils permettent de déterminer l'évolution d'un système moléculaire au cours du temps. Dans le cadre de l'étude du profil spectral des raies du CO₂, ces simulations de dynamique moléculaire classique, couplées à une procédure de requantification des niveaux d'énergie, permettent de calculer les spectres de façon totalement *ab initio*. Nous pouvons donc en déduire, par exemple, les largeurs de raie mais aussi étudier et déterminer la contribution des différents effets fins affectant le profil spectral.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps rappeler le principe de la dynamique moléculaire (cf. **partie 4.1**) avant de décrire la procédure nécessaire pour l'obtention de spectres simulés à partir de ces calculs dans la **partie 4.2**. Enfin, nous décrirons succinctement les différents potentiels intermoléculaires que nous avons utilisés afin de réaliser les travaux présentés dans ce manuscrit au **chapitre 7**.

4.1. Principe des simulations de dynamique moléculaire

Le principe des simulations de dynamique moléculaire utilisées dans cette thèse s'appuie sur la dynamique fondamentale newtonienne appliquée à chaque molécule du système considéré. Ces simulations de dynamique moléculaire vont nous permettre de suivre l'évolution temporelle d'un système moléculaire. Pour cela, nous allons calculer à chaque pas de temps la nouvelle position, vitesse, orientation et le nouveau moment angulaire de chaque molécule en fonction des interactions auxquelles elle est soumise.

4.1.1. Equations du mouvement

Si l'on considère une molécule linéaire A, la force totale exercée sur celle-ci peut être représentée comme étant la somme des interactions entre cette molécule et les autres, représentées par des potentiels à plusieurs sites. Elle est alors donnée par la relation suivante :

$$\vec{F}_A(t) = \sum_{i \in A} \vec{F}_{A,i}(t) = \sum_{i \in A} \left\{ \sum_B \sum_{j \in B} \vec{\nabla}_i \cdot U_{i-j}[\vec{R}_{i-j}(t)] \right\} \quad (4.1)$$

où U_{i-j} est le potentiel d'interaction entre le site i (de la molécule A) et le site j (de la molécule B), \vec{R}_{i-j} est la distance entre ces deux sites et $\vec{\nabla}_i$ désigne le gradient par rapport aux coordonnées du site i .

La molécule linéaire A peut alors avoir deux types de déplacement :

- un déplacement translationnel dont les équations de mouvements sont [\[Allen 1987\]](#):

$$\vec{F}_A(t) = m_A \cdot \ddot{\vec{r}}_A(t) \quad (4.2)$$

$$\vec{p}_A(t) = m_A \cdot \dot{\vec{r}}_A(t) \quad (4.3)$$

avec \vec{r}_A , \vec{p}_A et m_A la position du centre de masse, la quantité de mouvement et la masse de la molécule A.

- une rotation autour de son centre de masse (mouvement rotationnel) décrite par les équations ci-dessous :

$$\vec{\tau}_A(t) = \sum_{i \in A} \vec{r}_i \wedge \vec{F}_{A,i}(t) \quad (4.4)$$

$$\dot{\vec{\omega}}_A(t) = \frac{\vec{\tau}_A(t)}{I_A} \quad (4.5)$$

avec $\vec{\tau}_A(t)$, $\vec{\omega}_A$ et I_A le couple, la vitesse angulaire et le moment d'inertie de la molécule A. \vec{r}_i est le vecteur liant le site i au centre de masse de la molécule A.

4.1.2. Procédure de calcul

Le but des simulations de dynamique moléculaire va être de résoudre ces équations de mouvement. Cette résolution est faite de manière discrète. Les molécules sont initialisées dans un premier temps de la façon suivante [\[Hartmann 2010\]](#) :

- La position du centre de masse (CdM), l'orientation de l'axe de la molécule et l'orientation de la vitesse du CdM pour chaque molécule sont choisies de façon aléatoire avec comme unique contrainte une distance minimale entre deux molécules de 9 Å. Ceci permet de ne pas avoir des énergies potentielles d'interaction trop élevées qui correspondraient à un cas non physique. L'orientation du moment angulaire de rotation est elle aussi choisie

aléatoirement avec la contrainte que son axe soit perpendiculaire à l'axe principale de la molécule.

- Les vitesses de translation et de rotation sont choisies de façon à répondre aux lois de distribution de Maxwell-Boltzmann associées. On a alors choisi aléatoirement une paire de deux nombres indépendants (x,y) répondant à l'équation suivante (méthode de Box-Muller) :

$$-1 \leq x, y \leq 1 \quad (4.6)$$

$$0 \leq x^2 + y^2 \leq 1 \quad (4.7)$$

On prend ensuite une paire de nombres (u,v) en relation avec (x,y) de la façon suivante :

$$\begin{cases} u = x \sqrt{\frac{-\ln(x^2 + y^2)}{x^2 + y^2}} \\ v = y \sqrt{\frac{-\ln(x^2 + y^2)}{x^2 + y^2}} \end{cases} \quad (4.8)$$

soit en coordonnées polaires :

$$\begin{cases} u = \cos(2\pi\theta) \sqrt{-2\ln(r)} \\ v = \sin(2\pi\theta) \sqrt{-2\ln(r)} \end{cases} \quad (4.9)$$

Avec

$$0 \leq r, \theta \leq 1$$

La matrice Jacobienne associée au changement de coordonnées est donc :

$$J = \begin{pmatrix} -2\pi \sin(2\pi\theta) \sqrt{-2\ln(r)} & -\cos(2\pi\theta) \frac{1}{r\sqrt{-2\ln(r)}} \\ -2\pi \cos(2\pi\theta) \sqrt{-2\ln(r)} & -\sin(2\pi\theta) \frac{1}{r\sqrt{-2\ln(r)}} \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

où le déterminant $\det(J)$ vaut $2\pi/r$ et la densité de probabilité dans (u,v) :

$$\rho(u, v) = \frac{\rho(\theta, r)}{\det(J)} = \rho(\theta, r) \frac{r}{2\pi} = \frac{r^2}{\pi} \quad (4.11)$$

On a finalement une distribution Gaussienne de u et v comme le montre l'équation suivante :

$$\rho(\theta, r) = \frac{1}{\pi} \exp[-(u^2 + v^2)] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-u^2) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-v^2) \quad (4.12)$$

Il faut tout de même noter que nous avons utilisé des limites pour la vitesse des molécules :

$$\begin{cases} v < 2,8 \times \tilde{v} = v_{max} \\ \omega < 2,8 \times \tilde{\omega} = \omega_{max} \end{cases} \quad (4.13)$$

où \tilde{v} et $\tilde{\omega}$ sont la vitesse translationnelle et la vitesse angulaire la plus probable des molécules.

- Après l'initialisation, le système a besoin d'un peu de temps pour atteindre l'équilibre. Ceci permet au système de ne plus dépendre de la contrainte de distance imposée lors de l'initialisation [Allen 1987, Hartmann 2010]. Ce temps est alors appelé « temps de temporisation » pendant lequel aucun calcul n'est encore réalisé. Plusieurs calculs ont montré que ce temps dépendait du système moléculaire, du potentiel utilisé, de la pression et de la température du système. Dans notre étude, ce temps a été fixé à 40 ps pour le système $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ et à 10 ps pour le système $\text{CO}_2 - \text{N}_2$.
- En utilisant l'équation (4.1), nous pouvons déterminer la force et donc l'accélération de chaque molécule à l'instant t . Il nous est maintenant nécessaire de déterminer les vitesses et positions des molécules à l'instant $(t+\delta t)$, où δt est le pas de calcul. Pour cela, nous avons utilisé l'algorithme de Verlet [Verlet 1967] dans sa forme dite « velocity Verlet » [Allen 1987], représenté par les équations suivantes :

$$\vec{r}_A(t + \delta t) = \vec{r}_A(t) + \dot{\vec{r}}_A(t)\delta t + \frac{1}{2}\delta t^2\ddot{\vec{r}}_A(t) \quad (4.14)$$

$$\dot{\vec{r}}_A(t + \delta t) = \dot{\vec{r}}_A(t) + \frac{1}{2}\delta t[\ddot{\vec{r}}_A(t) + \ddot{\vec{r}}_A(t + \delta t)] \quad (4.15)$$

$\dot{\vec{r}}_A$ représente alors la vitesse \vec{v}_A de la molécule A, $\ddot{\vec{r}}_A$ l'accélération \vec{a}_A de la molécule A.

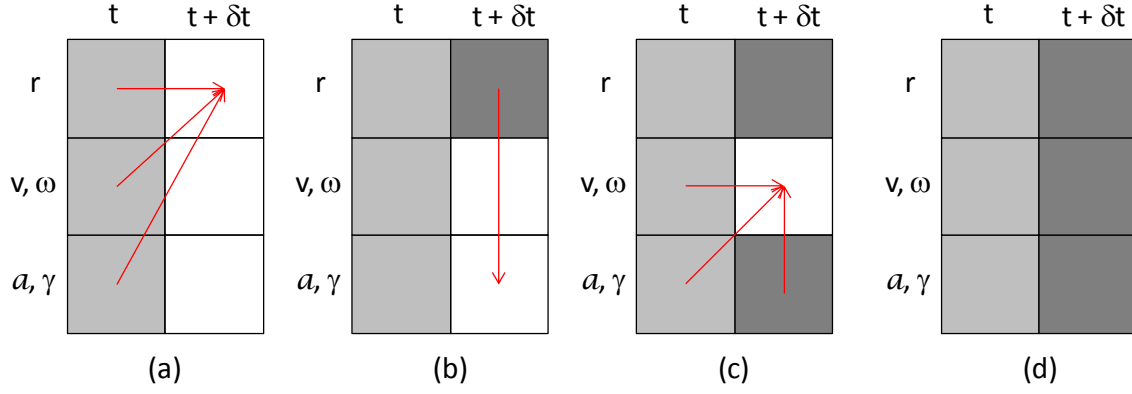


FIG 4.1. Schématisation des différentes étapes de l'algorithme de Verlet. On peut alors remarquer l'ordre d'obtention des différentes données du système entre les instants t et $t + \delta t$. a et γ représentent l'accélération radiale et l'accélération angulaire de la molécule.

Les étapes de l'évolution du système entre l'instant t et l'instant $t + \delta t$ peuvent être schématisées comme présentées sur la **figure 4.1**. où :

- (a) A partir des positions, vitesses et accélérations des molécules à l'instant t et de **l'équation (4.14)**, on peut obtenir leur positions à l'instant $t + \delta t$.
- (b) A partir des positions à l'instant $t + \delta t$ et du potentiel U , on peut obtenir via les **équations (4.2) et (4.3)** les accélérations à l'instant $t + \delta t$.
- (c) A partir des vitesses à l'instant t et des accélérations à l'instant t et à l'instant $t + \delta t$, **l'équation (4.15)** nous permet d'aboutir aux vitesses à l'instant $t + \delta t$.
- (d) nous avons maintenant en notre possession les positions, vitesses et accélérations à l'instant $t + \delta t$. On peut alors reprendre l'étape (a) pour obtenir l'état du système à l'instant $t + 2\delta t$.

En vue des erreurs statistiques de l'ordre de δt^3 et δt^2 pour les **équations (4.14) et (4.15)** respectivement, le pas de temps δt doit être suffisamment petit afin que ces erreurs soient négligeables. Pour nos simulations, nous avons choisi de définir notre pas d'intégration comme étant le plus petit temps entre δt_t et δt_r définis par :

$$\delta t_t = \frac{0,05 \times 10^{-10}}{v_{max}} \quad (4.16)$$

$$\delta t_r = \frac{\pi}{40 \times \omega_{max}} \quad (4.17)$$

avec v_{max} (en m.s^{-1}) et ω_{max} (en rad.s^{-1}) la vitesse de translation et la vitesse angulaire la plus élevée des molécules (voir **Eq. (4.13)**).

4.1.3. Conditions périodiques

Les simulations de dynamique moléculaire ne permettent de traiter que des systèmes moléculaires contenant un nombre limité de molécules. Le système réel paraît alors infini vis-à-vis des simulations ! Considérer un si grand nombre de molécules n'étant pas concevable, nous considérons donc une portion du système réel dans un espace fini appelé boîte de simulation. Cet espace étant limité par des parois fictives, des effets de bord influencent le comportement des molécules et sont donc à prendre en compte.

Pour cela, nous avons choisi d'appliquer les conditions périodiques aux frontières [Born 1912, Allen 1987, Haile 1992]. Par exemple, dans une boîte dont la taille est définie par le nombre de molécules choisi et par l'équation d'état des gaz parfaits reliant la densité moléculaire à la pression et la température, une molécule a , dans les boîtes voisines, des jumelles ayant exactement les mêmes caractéristiques qu'elle. Au cours de la simulation, une molécule contenue dans la boîte centrale et ses images périodiques dans chacune des boîtes voisines se déplacent exactement de la même façon comme montré en deux dimensions sur la **figure 4.2**. Ainsi, lorsque la molécule cible dans la boîte centrale sort d'un côté de la boîte, une de ses images entrera systématiquement de l'autre côté de la boîte. On peut ainsi garder un nombre constant de molécules dans la boîte pendant toute la durée de la simulation.

De plus, pour simuler le comportement des molécules d'un système, il est nécessaire de connaître le potentiel d'interaction entre la molécule cible et toutes les autres molécules de la boîte de simulation. Dans notre cas, 8000 molécules sont introduites dans une boîte. Il est alors facile de comprendre que calculer le gradient de chaque molécule avec toutes les autres devient très compliqué et demande énormément de temps. Pour simplifier ceci et diminuer le nombre d'interactions intermoléculaires à calculer, on applique alors la convention de l'image la plus proche (CIP) en supposant qu'une molécule n'interagit qu'avec les molécules les plus proches d'elle, négligeant ainsi les interactions avec les molécules les plus lointaines [Allen 1987, Poger 2005, To 2007]. On utilise alors un rayon de coupure (R_c) au-delà duquel les interactions ne sont plus prises en compte.

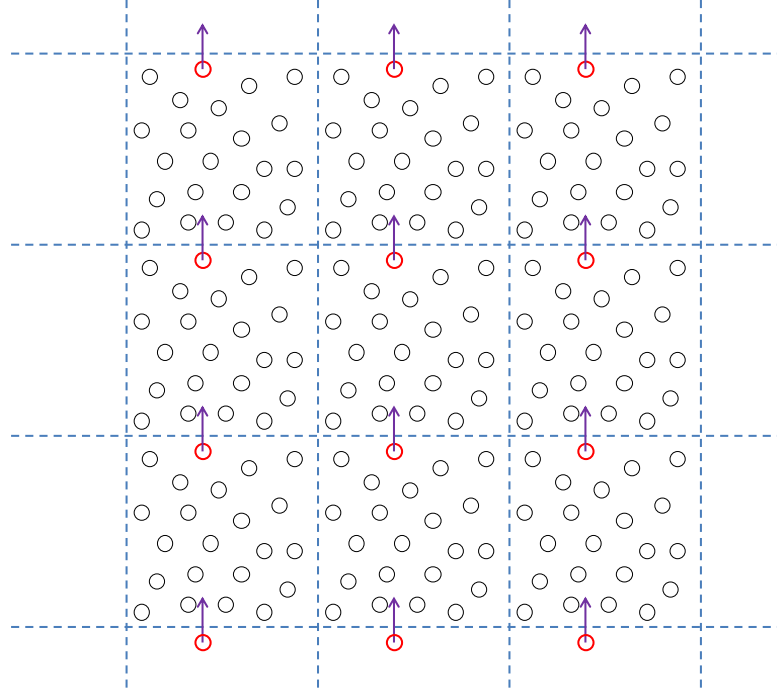


FIG 4.2. Application des conditions périodiques sur une boîte de simulation en deux dimensions. Les cercles représentent les molécules. La molécule rouge est celle que l'on suit.

Ce rayon est choisi de façon judicieuse afin de ne pas négliger des interactions importantes. Il doit être plus petit que la moitié du plus petit côté de la boîte [Allen 1987]. Dans ces conditions, une boîte cubique de côté L contenant 256 molécules générerait une sphère de rayon R_c égal à $L/2$ contenant 134 molécules. Même les ordinateurs performants que l'on possède actuellement ne permettent pas de calculer les interactions moléculaires de ce système dans un temps raisonnable, le temps de calcul étant proportionnel au carré du nombre de molécules [Ngo 2013a]. Nous avons donc recours à un algorithme plus efficace mais aussi plus généralement utilisé pour les simulations de dynamique moléculaire : la liste des voisins de Verlet [Allen 1987]. Dans cet algorithme, la sphère de coupure (dont le rayon est R_c) autour de chaque molécule est entourée par une sphère plus grande de rayon R_v ($R_v > R_c$). La **figure 4.3.** représente ceci. Lors de la première étape de la simulation, on recherche toutes les molécules présentes dans la sphère des plus proches voisins. On constitue alors la liste de ces molécules. Cette liste est mise à jour à des intervalles de temps réguliers dont la périodicité est :

$$\Delta t_{voisin} = \frac{R_v - R_c}{2v_{max}} \quad (4.18)$$

avec v_{max} la vitesse maximale. Ainsi, une molécule hors de la sphère de Verlet, telle que la molécule M sur la **figure 4.3.**, ne peut entrer dans la sphère de coupure. Elle n'est donc pas prise en compte dans le calcul avant que la liste des voisins soit reconstruite. Grâce à ceci et étant donné que le pas de calcul δt est beaucoup plus petit que l'intervalle Δt_{voisin} , un temps de calcul considérable est gagné.

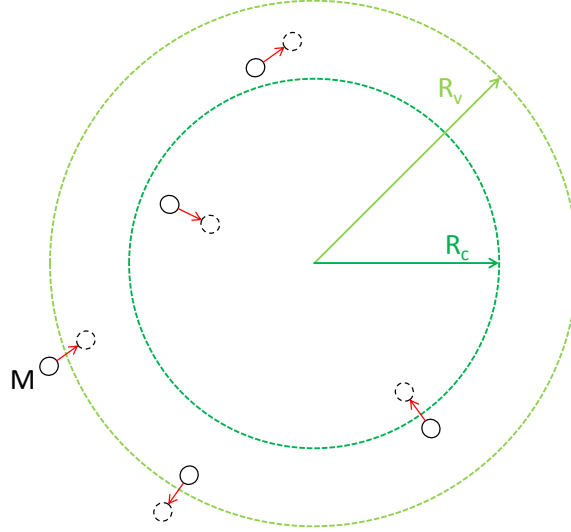


FIG 4.3. Représentation schématique de la sphère de coupure et de la sphère des plus proches voisins (sphère de Verlet en vert clair) autour d'une molécule.

4.1.4. Mouvement angulaire des molécules

Le mouvement angulaire de chaque molécule est représenté par sa vitesse angulaire $\vec{\omega}_A$ et le moment de torsion $\vec{\tau}_A$. Nous avons vu précédemment que cette vitesse était choisie de façon à satisfaire la distribution de Maxwell-Boltzmann. Pour les molécules linéaires, comme c'est le cas du CO_2 , la vitesse angulaire et le moment de torsion doivent être perpendiculaires à l'axe de la molécule à chaque instant. Ainsi, si l'on pose \vec{e}_A comme étant le vecteur unitaire le long de l'axe de la molécule A, le moment de torsion $\vec{\tau}_A$ peut alors s'écrire [Allen 1987]:

$$\vec{\tau}_A = \vec{e}_A \wedge \vec{g}_A \quad (4.19)$$

où \vec{g}_A peut être déterminé à partir des forces intermoléculaires. Dans le cas de modèle utilisant des sites d'interaction, comme c'est le cas pour nous, la position de chaque site par rapport au centre de masse de la molécule peut être écrite comme ceci :

$$\vec{r}_i^A = r_i \vec{e}_A \quad (4.20)$$

avec \vec{r}_i^A la position du site i par rapport au centre de masse de la molécule A. \vec{g}_A s'écrit alors :

$$\vec{g}_A = \sum_i r_i \cdot \vec{F}_{A,i} \quad (4.21)$$

$\vec{F}_{A,i}$ est la force exercée par le système sur le site i de la molécule A. Ce vecteur peut être remplacé dans l'équation (4.19) par sa composante \vec{g}^\perp , perpendiculaire à l'axe principal de la molécule sans l'affecter [Allen 1987] :

$$\vec{\tau}_A = \vec{e}_A \wedge \vec{g}^\perp \quad (4.22)$$

avec $\vec{g}^\perp = \vec{g}_A - (\vec{g}_A \cdot \vec{e}_A) \vec{e}_A$.

On peut alors écrire l'équation du mouvement de rotation des molécules à l'aide de deux équations différentielles du premier ordre [Singer 1977] :

$$\dot{\vec{e}}_A = \vec{u}_A \quad (4.23a)$$

$$\dot{\vec{u}}_A = \frac{\vec{g}^\perp}{I} + \lambda \vec{e}_A \quad (4.23b)$$

avec I le moment d'inertie. Les deux termes de l'équation (4.23b) correspondent à la force responsable de la rotation de la molécule (\vec{g}^\perp) et la force $\lambda \vec{e}_A$ qui contraint la longueur de liaison à être une constante du mouvement. La quantité λ est un multiplicateur de Lagrange. Son expression peut être déterminée en considérant l'avancement des coordonnées sur un demi-pas de temps en utilisant l'algorithme de Verlet :

$$\vec{u}_A(t) = \vec{u}_A \left(t - \frac{1}{2} \delta t \right) + \frac{1}{2} \delta t \left[\frac{\vec{g}^\perp(t)}{I} + \lambda(t) \vec{e}_A(t) \right] \quad (4.24)$$

En effectuant un produit scalaire par $\vec{e}_A(t)$ des deux cotés et en utilisant $\vec{e}_A(t) \cdot \vec{u}_A(t) = \vec{0}$ et $\vec{e}_A(t) \cdot \vec{g}^\perp(t) = \vec{0}$, on obtient :

$$\lambda(t) \delta t = -2 \vec{u}_A \left(t - \frac{1}{2} \delta t \right) \cdot \vec{e}_A(t) \quad (4.25)$$

et donc :

$$\delta t \dot{\vec{u}}_A(t) = \delta t \frac{\vec{g}^\perp(t)}{I} - 2 \left[\vec{u}_A \left(t - \frac{1}{2} \delta t \right) \cdot \vec{e}_A(t) \right] \vec{e}_A(t) \quad (4.26)$$

Cette équation est alors utilisée afin de déterminer l'étape suivante du calcul définissant $\vec{u}_A \left(t + \frac{1}{2} \delta t \right)$:

$$\vec{u}_A\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \vec{u}_A\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \delta t \dot{\vec{u}}_A(t) \quad (4.27)$$

Enfin, on complète cette équation en utilisant :

$$\vec{e}_A(t + \delta t) = \vec{e}_A(t) + \delta t \vec{u}_A\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \quad (4.28)$$

L'équation ci-dessus est appliquée à chaque molécule. Cet algorithme produit des trajectoires stables et précises mais requière le stockage de $\vec{e}_A(t)$, $\vec{u}_A\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right)$, et $\vec{g}^\perp(t)$, ce qui est assez simple à programmer [Allen 1987].

On a alors l'orientation, la trajectoire et la vitesse de rotation de chaque molécule à tout instant.

4.2. Calcul du profil spectral à l'aide des simulations de dynamique moléculaire

Afin de calculer le profil spectral à partir des simulations de dynamique moléculaire, plusieurs étapes sont à prendre en compte. Tout d'abord, nous savons que le profil spectral est donné par la partie réelle de la transformée de Laplace-Fourier de la fonction d'auto-corrélation du dipôle (ou de la polarisabilité en spectroscopie Raman) qui peut être calculée par des simulations de dynamique moléculaire. Ceci sera décrit dans la **partie 4.2.1**. Ensuite, afin d'obtenir le profil correspondant à chaque transition, il est nécessaire de requantifier les énergies classiques pour obtenir un spectre comportant des raies rotationnelles. Ceci sera présenté dans la **partie 4.2.2**.

4.2.1. Fonction d'auto-corrélation du dipôle

Comme nous le savons [Hartmann 2008], le profil spectral d'une raie $I(\omega)$ se caractérise par la distribution de l'intensité I en ω . Cette distribution résulte des interactions entre les molécules d'un gaz et le rayonnement et elle est définie par la partie réelle de la transformée de Fourier-Laplace de la fonction d'auto-corrélation du dipôle de ces molécules. Le profil spectral est alors donné par :

$$I(\omega) = \text{Re} \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\omega, t) e^{-i\omega t} dt \right\} \quad (4.29)$$

avec ω la fréquence angulaire qui vaut $\omega = 2\pi c\sigma$ (c , la célérité de la lumière et σ le nombre d'onde) et $\Phi(\omega, t)$ la fonction d'auto-corrélation du dipôle $\vec{d}(t)$, définie par :

$$\Phi(\omega, t) = \langle e^{-i\vec{k}(\omega) \cdot \vec{r}(t)} \vec{d}(t) \cdot \vec{d}(0) e^{i\vec{k}(\omega) \cdot \vec{r}(0)} \rangle \quad (4.30)$$

Dans cette équation, $\vec{k}(\omega) = (\omega/c)\vec{z}$ est le vecteur d'onde, $\vec{r}(t)$ est la position de la molécule à l'instant t et le terme exponentiel résulte de l'effet Doppler associé au déplacement translationnel de la molécule.

Afin de déterminer cette fonction d'auto-corrélation, des simulations de dynamique moléculaire (CMDS, Classical Molecular Dynamics Simulations) sont utilisées. Pour un dipôle porté par l'axe de la molécule, la fonction d'auto-corrélation (normalisée à l'instant $t = 0$) est alors donnée par :

$$\Phi^{\text{CMDS}}(\omega, t) = \frac{1}{N_T} \sum_{A=1, N_T} e^{-i\vec{k}(\omega) \cdot [\vec{r}_A(t) - \vec{r}_A(0)]} [\vec{e}_A(t) \cdot \vec{e}_A(0)] \quad (4.31)$$

où N_T est le nombre total de molécules considérées dans la simulation, $\vec{r}_A(t)$ est la position du CdM de la molécule A et $\vec{e}_A(t)$ est le vecteur unitaire le long de l'axe de la molécule A.

Ces simulations ont été effectuées à différentes valeurs de largeur Doppler Γ_D (modification du terme exponentiel dans **l'équation (4.31)**) afin de simuler des spectres à des rapports de largeurs Lorentzienne et Doppler (i.e. Γ_L/Γ_D) différents. Le profil spectral obtenu par **les équations (4.29 – 4.31)** ne permet pas d'observer les raies spectrales comme nous allons le voir ci-dessous.

4.2.2. Procédure de requantification

En effet, la transformée de Fourier-Laplace de la fonction d'auto-corrélation du dipôle obtenue par l'approche classique décrite ci-dessus [**Eq. (4.31)**], mène à un spectre continu [[Hartmann 2010](#), [Hartmann 2012](#)] ne montrant pas de structure rotationnelle et donc pas de raies spectrales. Une requantification est donc nécessaire afin de redistribuer chaque énergie à sa transition associée. Pour cela, nous avons utilisé une procédure similaire à celle utilisée dans les références [[Hartmann 2012](#), [Vieillard 2013](#)], décrite ci-dessous.

D'après [Gordon 1966], pour une molécule linéaire, de moment angulaire de rotation $\omega_A = \|\vec{\omega}_A\|$, nous cherchons alors à trouver l'entier J_A de tel sorte que [Hartmann 2013a] :

- lorsque l'on considère la branche P ($\Delta J_A = -1$), J_A répond à l'équation $\frac{\hbar J_A}{I} \approx \omega_A$ avec I le moment d'inertie de la molécule A
- lorsque l'on considère la branche R ($\Delta J_A = 1$), J_A répond à l'équation $\frac{\hbar(J_A+1)}{I} \approx \omega_A$

Posons alors M tel que $M = J_A$ pour la branche P et $M = J_A + 1$ pour la branche R. Nous cherchons alors l'entier M de façon à ce que $\frac{\hbar M}{I}$ soit le plus proche possible de ω_A . Une fois la valeur de M trouvée, ω_A est alors recalculé en utilisant la formule précédente $\left(\frac{\hbar M}{I}\right)$ alors que l'orientation du moment cinétique de rotation $\frac{\vec{\omega}_A}{\|\vec{\omega}_A\|}$ reste inchangée.

Afin de laisser des changements de vitesse de rotation possible, cette procédure de requantification n'est effectuée qu'à partir d'une valeur seuil judicieusement choisie [Hartmann 2012]. Bien qu'il soit possible de discriminer les raies de la branche P de celle de la branche R, nous avons choisi de ne pas le faire afin de simplifier l'analyse. Dans notre cas, nous avons choisi de travailler avec la branche P. En effet, les branches P et R sont totalement symétriques [Hartmann 2013a] pour les raies isolées. Un problème peut se poser lorsque les raies sont proches et affectées par les interférences collisionnelles (« *line mixing* ») puisque l'on ne prend pas en compte les échanges de population entre les niveaux. Néanmoins, il a été montré que l'incertitude commise est négligeable pour des pressions inférieures à 0,5 atm [Hartmann 2013a]. Dans le cadre de cette thèse, seul les raies isolées ont été considérées. Ainsi, l'approximation utilisée en ne calculant qu'une seule branche est acceptable.

4.3. Les différents potentiels intermoléculaires utilisés

Lorsque l'on souhaite modéliser un système complexe en utilisant des méthodes basées sur la mécanique classique, il est nécessaire de connaître précisément les potentiels d'interaction. En effet, ils jouent un rôle décisif sur la qualité de tous les résultats de calcul ainsi que leur fiabilité et leur pouvoir de prédiction. C'est pour cela que nous avons utilisé différents potentiels connus afin de modéliser au mieux les différentes interactions dans les systèmes moléculaires présentés dans ce travail.

4.3.1. Les interactions CO₂ – CO₂

Les interactions CO₂ – CO₂ ont été modélisées par différents potentiels. Nous avons utilisé trois potentiels différents pour l'étude du CO₂ pur. Tous ces potentiels sont exprimés sous forme site-site avec 5 sites pour chaque molécule de CO₂.

Le premier, que l'on appellera potentiel de Bock [Bock 2000], est un potentiel quadridimensionnel pour CO₂ déterminé en utilisant la chimie quantique. On a donc la possibilité de calculer le potentiel à partir de 4 variables indépendantes qui sont : la distance entre les deux atomes de carbone des deux molécules (r_{C-C}), l'angle entre l'horizontale et l'axe de chaque molécule (v_A et v_B) et l'angle dièdre entre les molécules (ϕ). La **figure 4.4.** montre ces différentes variables.

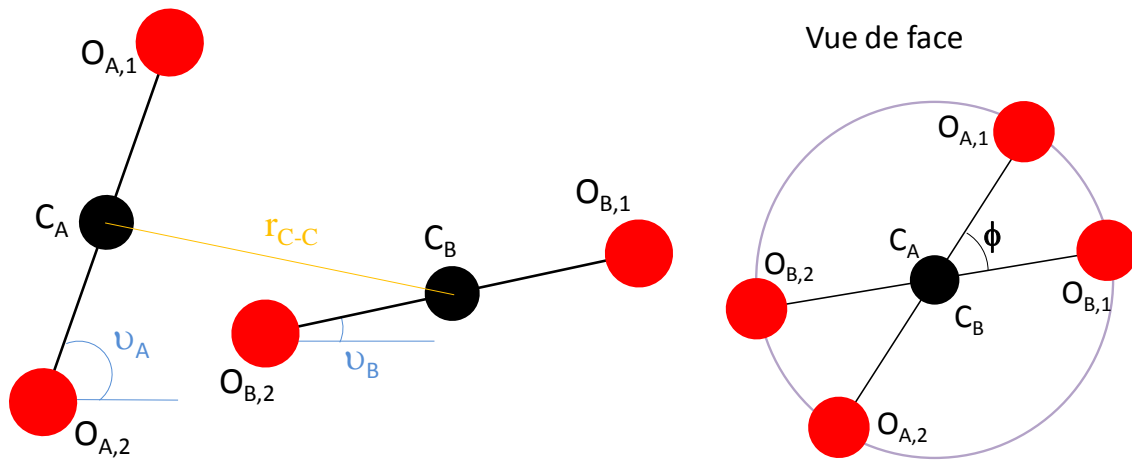


FIG. 4.4. Représentation schématique des variables permettant le calcul du potentiel de Bock.

Ce potentiel est alors ajusté par une fonction analytique qui le représente sous forme site-site :

$$U(r_{C-C}, v_A, v_B, \phi) = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 U(r_{ij}) \quad (4.32)$$

Dans cette équation, r_{ij} est la distance qui sépare le site i de la molécule A et le site j de la molécule B. Dans le potentiel de Bock, il y a 25 interactions avec 6 contributions différentes qui sont les interactions C – C, C – O, O – O, B – C, B – O et B – B, où B représente les sites fictifs à égale distance entre les atomes O et C de chaque molécule comme le montre la **figure 4.5.**

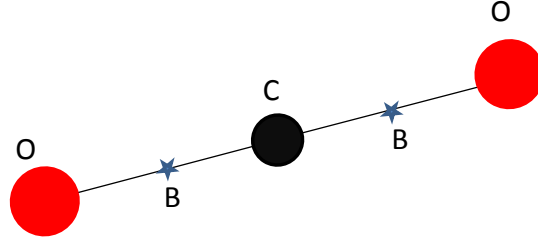


FIG. 4.5. Représentation schématique d'une molécule de CO₂.

Ce potentiel site-site est exprimé par :

$$U(r_{ij}) = a_{ij}^{(1)} \exp(-a_{ij}^{(2)} r_{ij}) + \left[\frac{a_{ij}^{(3)}}{r_{ij}^{12}} + \frac{a_{ij}^{(4)}}{r_{ij}^{10}} + \frac{a_{ij}^{(5)}}{r_{ij}^8} + \frac{a_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right] D(r_{ij}) \quad (4.33)$$

Dans cette équation, $D(r_{ij})$ est la fonction d'amortissement permettant de contrôler l'importance des termes polynomiaux surtout lorsque r_{ij} devient faible. Cette fonction est donnée par:

$$D(r_{ij}) = \left\{ 1 + \exp \left[-2 \left(\frac{r_{ij}}{a_0} - 2 \right) \right] \right\}^{-15} \quad (4.34)$$

Ici, a_0 est le rayon de Bohr et sa valeur est de 0,529177 Å. Les valeurs des paramètres $a_{ij}^{(n)}$ peuvent être trouvées dans le **tableau 4.1.** et dans [Bock 2000].

TAB. 4.1. Paramètres du potentiel intermoléculaire pour la résolution de l'équation (4.30). Les paramètres a_{ij} sont donnés en unité atomique [Bock 2000].

Interaction	$a_{ij}^{(1)}$	$a_{ij}^{(2)}$	$a_{ij}^{(3)}$	$a_{ij}^{(4)}$	$a_{ij}^{(5)}$	$a_{ij}^{(6)}$
C – C	278,13	2,1921	-3,6056.10 ⁶	1,3091.10 ⁶	-1,3478.10 ⁵	5,7264.10 ³
C – O	13,772	1,7922	-1,2195.10 ⁶	2,4920.10 ⁵	-1,8842.10 ⁴	3,4854.10 ²
O – O	23,131	1,6868	2,5089.10 ⁵	-5,7417.10 ⁴	5,5206.10 ³	-2,9564.10 ²
B – C	0	0	-1,6317.10 ⁶	-5,0782.10 ⁴	3,0771.10 ⁴	-2,0545.10 ³
B – O	0	0	-3,8466.10 ⁵	9,1582.10 ⁴	-6,0805.10 ³	2,5435.10 ²
B – B	0	0	3,2095.10 ⁶	-4,9794.10 ⁵	2,2090.10 ⁴	6,6602.10 ¹

Nous avons répertorié dans le **tableau 4.2.** les valeurs des charges ainsi que les positions des sites utilisés dans ce potentiel.

TAB. 4.2. Position et charge des différents sites pour une molécule de CO₂ pour le potentiel de Bock.

Site	r_i (Å)	$q_i \times e^2$ (C)
O1	-1,16	-0,3321
B1	-0,58	0
C	0,0	0,6642
B2	0,58	0
O2	1,16	-0,3321

Dans la suite de cette thèse, le potentiel de Bock sera appelé PES2 (PES pour *Potential Energy surface*).

Nous avons ensuite utilisé le potentiel de Bukowski *et al.* [Bukowski 1999]. Ce potentiel est un potentiel de type SAPT (*Symmetry-Adapted Perturbation Theory*). Les deux molécules de CO₂ sont alors considérées comme des rotateurs linéaires rigides avec une longueur de liaison C – O de 1,162047 Å. Pour le calcul de leur potentiel, les auteurs de [Bukowski 1999] ont utilisé la formule suivante :

$$U(r_{ij}) = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \left[\exp(\alpha_{ij} - \beta_{ij} r_{ij}) + f_1(\delta_1^{ij} r_{ij}) \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - f_6(\delta_6^{ij} r_{ij}) \frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} - f_8(\delta_8^{ij} r_{ij}) \frac{C_8^{ij}}{r_{ij}^8} \right] \quad (4.35)$$

Les fonctions d'amortissement de Tang-Toennies $f_n(x)$ contrôlent l'importance des termes r_{ij}^{-n} et ainsi annulent leurs effets lorsque r_{ij} est faible. Elles sont définies par :

$$f_n(x) = -\exp(-x) \sum_{k=0}^n \frac{x^k}{k!} \quad (4.36)$$

Les paramètres répondant à l'équation (4.35) peuvent être trouvés dans le **tableau 4.3**.

² La charge de l'électron, $|e| = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C

TAB. 4.3. Paramètre du potentiel de Bukowski [Bukowski 1999] pour la résolution de l'équation (4.35). Les unités sont : α_{ij} en kcal.mol⁻¹, β_{ij} et δ_n^{ij} en Å⁻¹, q_i est u.a. et C_n^{ij} en (kcal.mol⁻¹).Åⁿ.

α_{oo}	1,121.10 ¹	q_o	2,379.10 ⁻¹	δ_1^{oo}	1,497	C_6^{oo}	1,043.10 ³	δ_8^{oo}	2,592
α_{oc}	1,133.10 ¹	q_c	1,632	δ_1^{oc}	1,880	C_6^{oc}	-1,383.10 ³	δ_8^{oc}	1,814
α_{cc}	1,140.10 ¹	q_B	-1,054	δ_1^{cc}	2,196	C_6^{cc}	3,481.10 ³	δ_8^{cc}	1,758
β_{oo}	4,020			δ_1^{ob}	1,965	C_8^{oo}	-1,352.10 ⁴	δ_8^{ob}	1,077
β_{oc}	4,507			δ_1^{cb}	2,603	C_8^{oc}	2,022.10 ⁴	δ_8^{cb}	6,747.10 ⁻¹
β_{cc}	5,093			δ_1^{bb}	5,235	C_8^{cc}	-2,690.10 ⁴	δ_8^{bb}	3,018

La géométrie des molécules de CO₂ est alors représentée dans le **tableau 4.4.** où l'on peut trouver la position des 5 sites ainsi que leur charge respective.

TAB. 4.4. Position et charge des sites d'une molécule de CO₂ pour le potentiel de Bukowski.

Site	r_i (Å)	$q_i \times e$ (C)
O1	-1,16	-0,3321
B1	-0,58	0
C	0,0	0,6642
B2	0,58	0
O2	1,16	-0,3321

Dans la suite de cette thèse, le potentiel de Bukowski sera appelé PES3.

Enfin, nous avons utilisé un potentiel moins récent, décrit par Murthy, O'Shea et McDonald [Murthy 1983] que l'on nommera par la suite le potentiel MOM. C'est aussi ce potentiel que l'on a utilisé dans nos simulations de CO₂ dans N₂ (cf. **partie 4.2.3**). Pour ce potentiel, les cinq sites sont placés de la façon suivante : chaque atome O porte une charge q' , les sites fictifs B (cf. **FIG. 4.5.**) portent une charge q'' et enfin, le centre de masse (atome C) a une charge égale à $-2(q'+q'')$. De cette façon, la géométrie de la molécule peut être résumée ainsi : (q' , q'' , $-2(q'+q'')$, q'' , q'). La distance entre les sites et les valeurs des charges peuvent être trouvées dans les **tableaux 4.5.**

TAB. 4.5. Position et charge des sites d'une molécule de CO₂ pour le potentiel MOM [Do 2006, Murthy 1983].

Site	r_i (Å)	q_i x e (C)
O1	-1,5232	0,1216
B1	-1,0663	-0,6418
C	0,0	1,0404
B2	1,0663	-0,6418
O2	1,5232	0,1216

Le potentiel site-site de [Murthy 1983] est un potentiel de type Lennard-Jones, exprimé par :

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4.37)$$

Les paramètres de cette équation sont regroupés dans le **tableau 4.6**. Pour l'interaction entre les atomes C et O, les paramètres ε_{ij} et σ_{ij} ont été déterminés à partir des lois de Lorentz-Berthelot [Lorentz 1881, Berthelot 1898], c'est à dire :

$$\sigma_{C-O} = \left(\frac{\sigma_{C-C} + \sigma_{O-O}}{2} \right) \quad (4.38)$$

$$\varepsilon_{C-O} = \sqrt{\varepsilon_{C-C} \times \varepsilon_{O-O}} \quad (4.39)$$

TAB. 4.6. Paramètre du potentiel MOM de CO₂ – CO₂ [Murthy 1983].

Interactions	ε_{ij} / k_B (K)	σ_{ij} (Å)
C – C	26,3	2,824
O - O	75,2	3,026
O - C	44,47	2,925

Le potentiel MOM sera appelé PES1 dans la suite de ce manuscrit.

4.3.2. Les interactions $N_2 - N_2$

Pour les interactions $N_2 - N_2$ le potentiel site-site de [Bouanich 1992] est utilisé. La molécule de N_2 est décrite par un modèle à 5 sites : deux se trouvant sur les atomes de N, un situé au centre de masse ainsi que deux sites fictifs entre chaque atome N et le centre de masse de la molécule. Deux types d'interaction sont alors pris en compte [Bouanich 1992] : une interaction électrostatique et une interaction interatomique. Ces contributions peuvent être résumées par l'équation suivante :

$$U(r_{ij}) = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i,j} 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\}, \quad (4.40)$$

où ε_{ij} , σ_{ij} sont les paramètres de l'interaction du site i de la molécule A avec le site j de la molécule B, et r_{ij} est la distance entre les site i et j.

Le **tableau 4.7.** regroupe la géométrie des molécules de N_2 , la charge de chaque site ainsi que les valeurs des paramètres du potentiel de Lennard-Jones [Bouanich 1992]. Les charges ainsi que les positions des sites ont été déterminées grâce aux valeurs du quadrupôle de N_2 [Bouanich 1992].

TAB. 4.7. Paramètres du potentiel de $N_2 - N_2$.

Site	r_i (Å)	q_i x e (C)	ε_{ij} / k_B (K)	σ_{ij} (Å)
N1	-0,5487	-5,14098	$\varepsilon_{N_{1,A}N_{1,B}} = \varepsilon_{N_{1,A}N_{2,B}}$ $= \varepsilon_{N_{2,A}N_{2,B}}$	$\sigma_{N_{1,A}N_{1,B}} = \sigma_{N_{1,A}N_{2,B}}$ $= \sigma_{N_{2,A}N_{2,B}}$
B1	-0,3307	12,74900	$= \varepsilon_{N_{2,A}N_{1,B}} = 36,354$	$= \sigma_{N_{2,A}N_{1,B}} = 3,352$
CdM	0,0	-15,21604	$\varepsilon_{B_{1,A}j} = \varepsilon_{CdM_Aj}$	$\sigma_{B_{1,A}j} = \sigma_{CdM_Aj}$
B2	0,3307	12,74900	$= \varepsilon_{B_{2,A}j} = \varepsilon_{iB_{1,B}}$ $= \varepsilon_{iCdM_B} = \varepsilon_{iB_{2,B}}$	$= \sigma_{B_{2,A}j} = \sigma_{iB_{1,B}}$ $= \sigma_{iCdM_B} = \sigma_{iB_{2,B}}$
N2	0,5487	-5,14098	$= 0$	$= 0$

4.3.3. Les interactions $CO_2 - N_2$

Pour les interactions $CO_2 - N_2$, le potentiel que nous avons utilisé repose sur deux potentiels présentés ci-dessus : celui de N_2 et le modèle MOM pour CO_2 . Deux types

d'interaction sont pris en compte. La première est une contribution coulombienne provenant des charges et de la géométrie de chaque monomère donnée par [Bouanich 1992] pour N₂ (tableau 4.7.) et par [Do 2006] pour CO₂ (tableau 4.6.). La seconde contribution représente le potentiel Lenard-Jones dont les paramètres sont présentés dans le **tableau 4.8.**

TAB. 4.8. Paramètres du potentiel Lenard-Jones utilisés pour l'interaction CO₂ – N₂.

Interactions	ϵ_{ij} / k_B (K)	σ_{ij} (Å)
O – N	52,286	3,189
C – N	30,921	3,088

Chapitre 5

Méthodes d'analyse et d'ajustement des spectres

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'analyse des spectres expérimentaux. En effet, cette analyse demande plusieurs étapes afin d'obtenir les paramètres spectraux par ajustement des spectres mesurés ou simulés avec différents profils. Afin de reproduire au mieux ces spectres, leur différence avec les spectres calculés doit être minimisée. Pour cela, nous utilisons la méthode des moindres carrés présentée dans la **partie 5.1** de ce chapitre.

Afin de représenter au mieux les différents effets collisionnels affectant le profil de raie, il a été nécessaire d'effectuer des ajustements à l'aide de différents modèles (présentés dans la **partie 5.2**). Le premier des modèles utilisés dans ce travail est le profil de Voigt (VP) [Voigt 1912], profil aujourd'hui considéré comme obsolète en raison des erreurs systématiques qu'il introduit dans les spectres théoriques dues à la non prise en compte des effets de rétrécissement (e.g. [Toth 2008, Casa 2009, Long 2011, Bui 2014]). Nous avons donc utilisé des profils plus performants prenant en compte ces effets séparément dans un premier temps. Ceci nous a permis d'obtenir des informations sur la contribution de chaque effet sur le profil de raie. Nous avons alors utilisé le profil de Voigt dépendant en vitesse (SDVP) [Berman 1972] permettant de mettre en avant la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels (déplacement et largeur). Afin de mettre en évidence le rétrécissement Dicke [Dicke 1953], c'est le profil de Rautian (RP) [Rautian 1967] (ou profil de Nelkin-Ghatak, NGP [Nelkin 1964]) que nous avons utilisé. Ce profil est basé sur le modèle de collision dure et sera donc appelé HCP (Hard Collision Profile) dans le reste de ce manuscrit. Ensuite, le profil de Rautian dépendant en vitesse (SDHCP) est utilisé afin de prendre en compte les effets de dépendance en vitesse ainsi que les changements de vitesse dus aux collisions. En dernier lieu, nous avons utilisé le profil de Rautian dépendant en vitesse partiellement corrélé (pCSDHCP aussi appelé profil de Hartmann-Tran, HTP) [Ngo 2013b, Ngo 2014, Tran 2013a, Tran 2014] afin de prendre en compte la corrélation entre les changements de vitesse et ceux de l'état interne, en plus des deux effets décrits ci-dessus. Pour les profils dépendants en vitesse (SDVP, SDHCP et HTP), un modèle de dépendance quadratique [Rohart 1994] a été utilisé. Ainsi, les profils SDVP et SDHCP seront notés qSDVP et qSDHCP par la suite.

Enfin, en raison de la forte corrélation numérique entre les différents paramètres, les spectres expérimentaux n'ont pas pu être ajustés par les profils les plus sophistiqués avec une procédure d'ajustement spectre par spectre. Afin de réduire la corrélation entre ces paramètres, nous avons alors utilisé une procédure d'ajustement multi-spectres. Ces procédures seront expliquées dans la **partie 5.3**. Ainsi, nous avons pu réaliser une analyse de tous nos spectres par les cinq profils décrits dans ce chapitre permettant d'obtenir les résultats présentés dans le **chapitre 6** de ce manuscrit.

5.1. Méthode des moindres carrés non linéaires

La méthode des moindres carrés permet d'ajuster des données expérimentales, généralement entachées d'erreurs de mesure, avec un modèle mathématique censé décrire ces données. Elle consiste en la minimisation de la somme des écarts entre les valeurs expérimentales f_i^{obs} et calculées f_i^{calc} au carré. Cette somme peut s'écrire ainsi [Marquardt 1963, Press 1992, Björck 1996] :

$$S(\beta) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{f_i^{calc}(x, \beta) - f_i^{obs}}{\varepsilon_i} \right]^2 = \sum_{i=1}^N R_i^2(\beta) \quad (5.1)$$

où N désigne le nombre de données expérimentales, ε_i est la déviation standard de la $i^{ème}$ donnée ($\varepsilon_i = 1$ si l'incertitude sur la mesure est inconnue) et $\beta = \beta_1, \dots, \beta_m$ sont les paramètres à déterminer. On doit alors avoir $m \leq N$. Cette somme est minimale lorsque son gradient décrit par l'équation (5.2) s'annule, i.e. :

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_j} = 2 \sum_i R_i \frac{\partial R_i}{\partial \beta_j} = 0 \text{ avec } j = 1, \dots, m \quad (5.2)$$

Lorsque l'on a un système non-linéaire, les dérivées dépendent à la fois des variables explicatives x et des paramètres β_j . Afin de résoudre ces équations, il est donc nécessaire d'avoir recours à un procédé itératif. En partant des valeurs initiales β^0 , l'algorithme de Gauss-Newton utilisé [Press 1992, Björck 1996] procède à des itérations :

$$\beta^{n+1} = \beta^n + \delta\beta^n \quad (5.3)$$

où l'incrément $\delta\beta^n$ vérifie les équations normales :

$$(A^T A) \delta\beta = -A^T R \quad (5.4)$$

avec R le vecteur des fonctions R_i , A la matrice jacobienne ($N \times m$) de R rapport à β :

$$A = \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{\partial R_i}{\partial \beta_1} \Big|_{x_1, \beta} & \dots & \frac{\partial R_i}{\partial \beta_m} \Big|_{x_1, \beta} \\ \frac{\partial R_i}{\partial \beta_1} \Big|_{x_2, \beta} & \dots & \frac{\partial R_i}{\partial \beta_m} \Big|_{x_2, \beta} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{\partial R_i}{\partial \beta_1} \Big|_{x_N, \beta} & \dots & \frac{\partial R_i}{\partial \beta_m} \Big|_{x_N, \beta} \end{array} \right\} \quad (5.5)$$

La matrice transposée de A est notée à l'aide de l'exposant T :

$$A^T = \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{\partial R_i}{\partial \beta_1} \Big|_{x_1, \beta} & \dots & \frac{\partial R_i}{\partial \beta_1} \Big|_{x_N, \beta} \\ \frac{\partial R_i}{\partial \beta_2} \Big|_{x_1, \beta} & \dots & \frac{\partial R_i}{\partial \beta_2} \Big|_{x_N, \beta} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{\partial R_i}{\partial \beta_m} \Big|_{x_1, \beta} & \dots & \frac{\partial R_i}{\partial \beta_m} \Big|_{x_N, \beta} \end{array} \right\} \quad (5.6)$$

Pour que la méthode des moindres carrés puisse fonctionner, les paramètres initiaux β^0 de l'ajustement doivent être relativement proches des paramètres recherchés. En effet, si ce n'est pas le cas, l'ajustement peut diverger ou donner des paramètres correspondant à un autre minimum présent sur la fonction et non pas ceux du minimum absolu de la méthode des moindres carrés non-linéaires.

5.2. Les différents profils utilisés

Afin de prendre en compte les différents effets collisionnels affectant le profil spectral d'une raie d'absorption, nous avons utilisé plusieurs profils spectraux pour décrire nos mesures et simulations. Les profils utilisés sont décrits ci-dessous.

La forme de la raie $I(\omega)$ caractérisant la distribution de l'intensité S en $\omega = 2\pi c\sigma$, où σ est le nombre d'onde, est définie comme étant la partie réelle de la transformée de Fourier-Laplace de la fonction d'auto-corrélation $\Phi(t)$ [Baranger 1958, Fano 1963, Rautian 1967, Hartmann 2008] :

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left\{ \int_0^{+\infty} e^{-i\omega t} \Phi(t) dt \right\} \quad (5.7)$$

avec $\Phi(t)$ la fonction d'auto-corrélation normalisée du tenseur responsable de la transition (du moment dipolaire dans le domaine IR ou micro-onde, de la polarisabilité anisotrope pour la diffusion de Raman anisotrope et de la polarisabilité isotrope pour la diffusion de Raman isotrope).

La fonction d'auto-corrélation normalisée $\Phi(t)$ est obtenue en intégrant la fonction d'auto-corrélation du moment dipolaire $d(\vec{v}, t)$ sur toutes les vitesses \vec{v} :

$$\Phi(t) = \int d(\vec{v}, t) d\vec{v} \quad (5.8)$$

En supposant qu'il n'y a pas de corrélation entre le changement de vitesse et le changement de l'état interne des molécules, l'évolution temporelle de la fonction du moment dipolaire $d(\vec{v}, t)$ est décrite par [Rautian 1967] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} d(\vec{v}, t) = & - \int f(\vec{v}, \vec{v}') d(\vec{v}, t) d\vec{v}' + \int f(\vec{v}', \vec{v}) d(\vec{v}', t) d\vec{v}' \\ & + i \left(\omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v} + \Delta(v) + i\Gamma(v) \right) d(\vec{v}, t) \end{aligned} \quad (5.9)$$

avec comme condition initiale :

$$d(\vec{v}, 0) = f_{MB}(\vec{v}) \quad (5.10)$$

5.2.1. Le profil de Voigt

Tout d'abord, nous avons utilisé le profil de Voigt (VP). Comme mentionné dans la **partie 2.3.4.**, le VP est une convolution d'un profil Gaussien (pour l'effet Doppler) et d'un profil Lorentzien (pour l'effet de pression) [Eq. (2.23)] [Voigt 1912, Armstrong 1967, Hartmann 2008].

En effet, si l'on considère que les effets Doppler et de pression comme étant statistiquement indépendants, la fonction d'auto-corrélation décrivant ce profil peut alors s'écrire comme étant le produit des fonctions d'auto-corrélation décrivant chaque cause d'élargissement [Rautian 1967] :

$$\Phi(t) = \int f_{MB}(\vec{v}) \exp \{ (i\vec{k} \cdot \vec{v} + i\omega_0 - \Gamma + i\Delta)t \} d\vec{v} \quad (5.11)$$

où Γ et Δ sont la demi-largeur à mi-hauteur et le déplacement spectral dus aux collisions entre la molécule active et les perturbateurs. $f_{MB}(\vec{v})$ représente la distribution de Maxwell-

Boltzmann de la vitesse \vec{v} , et \vec{k} représente le vecteur unitaire porté par l'axe de la molécule active.

En effectuant la transformée de Fourier-Laplace sur cette fonction d'auto-corrélation, on obtient l'équation du profil spectral de Voigt [Hartmann 2008] donné par :

$$I_{VP}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left\{ \int f_{MB}(\vec{v}) d\vec{v} \int_0^{+\infty} \exp[-i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} - \Delta - i\Gamma)t] dt \right\} \quad (5.12)$$

$$I_{VP}(\omega) = \text{Re} \left\{ \frac{1}{\pi} \int \frac{f_{MB}(\vec{v})}{i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} - \Delta - i\Gamma)} d\vec{v} \right\} \quad (5.13)$$

Finalement, on a alors :

$$I_{VP}(\omega) = \text{Re}\{VP(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta, \Gamma)\} \quad (5.14)$$

où $VP(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta, \Gamma)$ est la fonction de probabilité complexe donnée par [Abramowitz 1972] :

$$\begin{aligned} &VP(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta, \Gamma) \\ &= \frac{1}{i\Delta\omega_D(\sqrt{\pi})^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-t^2} \left[\frac{1}{\frac{\omega - \omega_0 - \Delta}{\Delta\omega_D} + t - i\frac{\Gamma}{\Delta\omega_D}} \right] \end{aligned} \quad (5.15)$$

avec :

$$\Delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \tilde{v} = \frac{2\pi c}{\sqrt{\ln 2}} \Gamma_D \quad (5.16)$$

où Γ_D est la largeur Doppler définie par l'équation (2.22). La démonstration détaillée de cette formule peut être trouvée dans l'appendice A.5.1.

Le profil de Voigt mène cependant à de larges déviations par rapport aux spectres mesurés en raison du fait qu'il ne prend pas en compte les effets de rétrécissement de raie. Le premier de ces effets est lié aux changements de vitesse des molécules dus aux collisions. Cet effet peut être pris en compte par le profil HCP [Nelkin 1964, Rautian 1967]. Le deuxième effet résulte de la dépendance en vitesse des paramètres d'élargissement et de déplacement collisionnels (Γ et Δ). Celui-ci est pris en compte dans les profils spectraux dépendants en vitesse.

5.2.2. Le profil de Rautian

Lorsque les effets de collisions et le mouvement thermique des molécules sont corrélés, on peut observer un rétrécissement du profil de raie. Cet effet a été étudié pour la première fois en 1953 par R. Dicke [Dicke 1953], c'est pour cela que ce rétrécissement est appelé « effet Dicke ». Pour décrire cet effet, on introduit une fonction $f(\vec{v}, \vec{v}')$ qui caractérise la probabilité de changement de vitesse de \vec{v} (la vitesse avant la collision) vers \vec{v}' (la vitesse après la collision). Cette fonction satisfait alors le principe de balance détaillée afin de conserver la distribution de vitesse des molécules à l'équilibre, i.e. [Hartmann 2008] :

$$f(\vec{v}, \vec{v}')f_{MB}(\vec{v}) = f(\vec{v}', \vec{v})f_{MB}(\vec{v}') \quad (5.17)$$

En projetant cette équation sur l'axe Oz, on obtient :

$$f(v_z, v'_z) = f(v'_z, v_z) \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} (v'^2_z - v^2_z) \right] \quad (5.18)$$

Un changement de vitesse avec $|v'_z| < |v_z|$ (donc $f(v_z, v'_z) > f(v'_z, v_z)$) étant plus probable, ceci conduit à une diminution du déplacement Doppler ou à un rétrécissement de la raie causé par les collisions. Cet effet peut être modélisé selon deux limites :

- un modèle de collisions douces où l'on suppose que les molécules perturbées gardent en mémoire une partie de leur vitesse initiale et plusieurs collisions sont donc nécessaires pour observer un changement de vitesse notable : le profil de Galatry (SCP) [Galatry 1961]
- un modèle de collisions dures (ou fortes) où chaque collision provoque un changement de vitesse, indépendamment de la vitesse initiale de la molécule : le profil de Rautian (HCP) [Nelkin 1964, Rautian 1967].

Dans ce travail, les molécules des systèmes étudiés ($\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ et $\text{CO}_2 - \text{N}_2$) ont des masses comparables. En effet, la masse molaire du CO_2 est de $44,01 \text{ g.mol}^{-1}$ et celle de N_2 vaut $28,01 \text{ g.mol}^{-1}$. Les collisions entre les molécules vont donc plus facilement provoquer un changement de vitesse de la molécule active par rapport aux systèmes où la masse du perturbateur est beaucoup plus faible que celle de la molécule active. Ainsi, le modèle de collisions fortes est plus approprié [Ciurylo 1998] dans notre cas. Nous allons donc utiliser ici le profil de Rautian. Il est à noter que même si les deux profils sont basés sur des modèles de

collisions très différents, il a été montré qu'ils mènent à des résultats très similaires (e.g. [Ciurylo 1998, Casa 2009, Long 2011, Bui 2014]).

Le HCP a été proposé pour la première fois par M. Nelkin et I. Ghatak en 1964 [Nelkin 1964] puis par S. G. Rautian et I. I. Sobel'man en 1967 [Rautian 1967]. Depuis, il est utilisé et mis en évidence dans de nombreuses études (e.g. pour CO₂ [Hikida 2005, Hikida 2006, Joly 2008, Casa 2009, Delière 2012, Lu 2012]). Dans ce modèle, on part du principe que chaque collision change complètement la vitesse de la molécule. La probabilité de changement de vitesse ne dépend donc pas de la vitesse initiale, on a donc :

$$f(\vec{v}, \vec{v}') = \nu_{VC} f_{MB}(\vec{v}') \quad (5.19)$$

où ν_{VC} est la fréquence des collisions qui changent la vitesse, encore appelée le paramètre de rétrécissement collisionnel, proportionnelle à la densité du milieu.

Si la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels n'est pas prise en compte, ce qui est le cas dans ce profil, l'équation (5.9) définie plus haut devient alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} d(\vec{v}, t) = & -\nu_{VC} \int f_{MB}(\vec{v}') d(\vec{v}, t) d\vec{v}' + \nu_{VC} \int f_{MB}(\vec{v}) d(\vec{v}', t) d\vec{v}' \\ & + i(\omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v} + \Delta + i\Gamma) d(\vec{v}, t) \end{aligned} \quad (5.20)$$

Le profil de raie est alors donné par la transformée de Fourier-Laplace de cette équation. On a alors [Hartmann 2008] :

$$I_{RP}(\omega) = Re \left\{ \frac{VP^*(\Delta\omega, \Delta\omega_D, \Delta, \Gamma + \nu_{VC})}{1 - \pi\nu_{VC}VP^*(\Delta\omega, \Delta\omega_D, \Delta, \Gamma + \nu_{VC})} \right\} \quad (5.21)$$

où VP^* est la fonction de probabilité complexe donnée par l'équation (5.12) dans laquelle Γ a été remplacé par $\Gamma + \nu_{VC}$. En effet, si $\nu_{VC} = 0$, on retrouve bien le VP.

5.2.3. Le profil de Voigt dépendant en vitesse

Dans le profil de Voigt, pour une température donnée, les paramètres collisionnels sont supposés indépendants de la vitesse relative entre la molécule active et ses perturbateurs. Or, l'efficacité d'une collision à élargir une raie dépend de cette vitesse. Cet effet a été mis en évidence pour la première fois par P. R. Berman en 1972 [Berman 1972]. Soit \vec{v} la vitesse de la molécule active, \vec{v}_p la vitesse de la molécule perturbatrice et \vec{v}_{rel} la vitesse relative entre les

deux molécules, on peut alors montrer [Pickett 1980] que la distribution $f(v, v_{rel})$ de la vitesse relative v_{rel} pour une vitesse donnée v est exprimée par :

$$f(v, v_{rel}) = \frac{2v_{rel}}{\sqrt{\pi}v\tilde{v}_p} \sinh\left(\frac{2vv_{rel}}{\tilde{v}_p^2}\right) \exp\left(-\frac{v^2 + v_{rel}^2}{\tilde{v}_p^2}\right) \quad (5.22)$$

avec $\tilde{v}_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_p}}$ la vitesse la plus probable des molécules perturbatrices, k_B la constante de Boltzmann, T la température du milieu et m_p la masse de la molécule perturbatrice. Le détail pour l'obtention de l'équation (5.22) peut être trouvé dans l'appendice A.5.2. Nous cherchons alors à obtenir la dépendance en vitesse des molécules actives des paramètres collisionnels. En moyennant sur toutes les vitesses relatives, on obtient alors :

$$\begin{cases} \Gamma(v) = \int_0^{+\infty} dv_{rel} \Gamma(v_{rel}) f(v, v_{rel}) \\ \Delta(v) = \int_0^{+\infty} dv_{rel} \Delta(v_{rel}) f(v, v_{rel}) \end{cases} \quad (5.23)$$

En prenant en compte la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels, la fonction d'auto-corrélation décrite par l'équation (5.11) devient alors :

$$\Phi(t) = \int f_{MB}(\vec{v}) \exp\{(i\vec{k} \cdot \vec{v} + i\omega_0 - \Gamma(v) + i\Delta(v))t\} d\vec{v} \quad (5.24)$$

Le profil de Voigt dépendant en vitesse est alors obtenu par la transformée de Fourier-Laplace de cette fonction d'auto-corrélation. On a alors :

$$I_{SDVP}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int \frac{f_{MB}(\vec{v})}{i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} - \Delta(v) - i\Gamma(v))} d\vec{v} \quad (5.25)$$

Ce qui peut s'écrire (voir détail dans l'appendice A.5.3):

$$I_{SDVP}(\omega) = \text{Re}\{SDVP(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta(v), \Gamma(v))\} \quad (5.26)$$

où

$$SDVP(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta(v), \Gamma(v))$$

$$= \frac{(\pi)^{-3/2}}{i\Delta\omega_D} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\left(\frac{v}{\tilde{v}}\right)^2\right] \left\{ \frac{\frac{\omega_0}{c} - \frac{d\Delta(v)}{dv} - i \frac{d\Gamma(v)}{dv}}{\omega - \omega_0 - \Delta(v) + \frac{\omega_0}{c} v - i\Gamma(v)} \right\} dv \quad (5.27)$$

avec

$$x = \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D}, z(t) = \frac{\Delta(\tilde{v}t)}{\Delta\omega_D} + \frac{i\Gamma(\tilde{v}t)}{\Delta\omega_D}, z'(t) = \left\{ \frac{\frac{d\Delta(t)}{dt}}{\Delta\omega_0} + \frac{i \frac{d\Gamma(t)}{dt}}{\Delta\omega_D} \right\} \quad (5.28)$$

Dans ce travail, une dépendance quadratique a été utilisée. Cette dépendance a été proposée par [Rohart 1994, Rohart 1997] :

$$\begin{cases} \Gamma(v) = \Gamma_0 + \Gamma_2 \left[\left(\frac{v}{\tilde{v}} \right)^2 - \frac{3}{2} \right] \\ \Delta(v) = \Delta_0 + \Delta_2 \left[\left(\frac{v}{\tilde{v}} \right)^2 - \frac{3}{2} \right] \end{cases} \quad (5.29)$$

où Γ_2 et Δ_2 décrivent la dépendance en vitesse et Γ_0 et Δ_0 correspondent à la moyenne sur les vitesses $\langle \Gamma(v) \rangle$ et $\langle \Delta(v) \rangle$.

Un autre type de dépendance en vitesse est également utilisé dans la littérature : la dépendance en vitesse hypergéométrique. C'est alors une dépendance en puissance de la vitesse relative v_{rel} qui est proposée pour la largeur lorentzienne mais aussi pour le déplacement collisionnel [Berman 1972, Pickett 1980] :

$$\begin{cases} \Gamma(v_{rel}) = \Gamma(\bar{v}_{rel}) \left(\frac{v_{rel}}{\bar{v}_{rel}} \right)^\mu \\ \Delta(v_{rel}) = \Delta(\bar{v}_{rel}) \left(\frac{v_{rel}}{\bar{v}_{rel}} \right)^\mu \end{cases} \quad (5.30)$$

avec $\bar{v}_{rel} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m^*}}$ la vitesse relative moyenne, μ lié au coefficient q d'un potentiel empirique intermoléculaire $V(r) \sim r^{-q}$ par $\mu = \frac{q-3}{q-1}$, m^* la masse réduite donnée par $m^* = \frac{m.m_p}{m+m_p}$ où m et m_p sont respectivement les masses de la molécule active et perturbatrice.

En intégrant l'équation (5.30) sur toutes les vitesses relatives, on obtient [Pickett 1980, Findeisen 1987, Rohart 2007] :

$$\begin{cases} \Gamma(v) = \frac{1}{(1+\lambda)^{\frac{\mu}{2}}} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)^{1-\mu} \text{Gamma}\left(\frac{3+\mu}{2}\right) \Gamma(\bar{v}_{rel}) M\left[-\frac{\mu}{2}; \frac{3}{2}; -\lambda \left(\frac{v}{\bar{v}}\right)^2\right] \\ \Delta(v) = \frac{1}{(1+\lambda)^{\frac{\mu}{2}}} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)^{1-\mu} \text{Gamma}\left(\frac{3+\mu}{2}\right) \Delta(\bar{v}_{rel}) M\left[-\frac{\mu}{2}; \frac{3}{2}; -\lambda \left(\frac{v}{\bar{v}}\right)^2\right] \end{cases} \quad (5.31)$$

où λ est le rapport de masse entre la molécule perturbatrice et la molécule active, $\text{Gamma}(\dots)$ et $M(\dots)$ sont respectivement les fonctions gamma et hypergéométrique.

5.2.4. Le profil de Rautian dépendant en vitesse

Afin de prendre en compte simultanément ces deux effets, nous avons utilisé dans ce travail le profil de Rautian dépendant en vitesse (SDHCP) [*Lance 1997*]. Ce profil prend en compte l'effet de dépendance en vitesse des paramètres collisionnels [$\Gamma(v)$ et $\Delta(v)$] ainsi que l'effet des changements de vitesse dans le cadre du modèle des collisions dures. Pour la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels, une dépendance quadratique a été utilisée.

Dans ce cas, l'évolution temporelle de la quantité $d(\vec{v}, t)$ est donnée par [*Rautian 1967, Bonamy 2004*] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} d(\vec{v}, t) = & -v_{VC} d(\vec{v}, t) + v_{VC} f_{MB}(\vec{v}) \int d\vec{v}' d(\vec{v}', t) \\ & + i \left(\omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v} + \Delta(v) + i\Gamma(v) \right) d(\vec{v}, t) \end{aligned} \quad (5.32)$$

En effectuant la transformée de Fourier-Laplace de **l'équation (5.32)**, nous retrouvons alors le profil spectral correspondant. Celui-ci est alors décrit comme suit [*Pine 1999, Ciurylo 2001, Lisak 2009, Long 2011*] :

$$I_{SDHC}(\omega) = \text{Re} \left\{ \frac{SDVP_*(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta(v), \Gamma(v) + v_{VC})}{1 - \pi v_{VC} SDVP_*(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta(v), \Gamma(v) + v_{VC})} \right\} \quad (5.33)$$

où $SDVP_*(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta(v), \Gamma(v) + v_{VC})$ est identique à $SDVP(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta(v), \Gamma(v))$ [**Eq. (5.27)**] avec $\Gamma(v)$ remplacé par $\Gamma(v) + v_{VC}$. Si $v_{VC} = 0$, on retrouve bien le profil de Voigt dépendant en vitesse. Une démonstration détaillée pour l'obtention de **l'équation (5.33)** est proposée dans **l'appendice A.5.4**.

5.2.5. Le profil de Rautian dépendant en vitesse partiellement corrélé

Dans ce modèle, la corrélation entre les changements de vitesse et ceux de l'état interne est également prise en compte. Nous avons alors un paramètre $\tilde{\nu}_{VC}$ correspondant à la fréquence dépendante en vitesse de collisions provoquant des changements de vitesse. $\tilde{\nu}_{VC}$ est alors défini par [Rautian 1967] :

$$\tilde{\nu}_{VC}(v) = \nu_{VC} - \eta[\Gamma(v) + i\Delta(v)]. \quad (5.34)$$

Dans cette équation, η est le coefficient de corrélation entre les deux processus, $\Gamma(v)$ et $\Delta(v)$ sont respectivement la largeur et le déplacement collisionnels dépendant en vitesse.

Dans ce cas, le profil spectral est donné par [Joubert 1999, Pine 1999, Ngo 2013b, Ngo 2014] :

$$I_{pCqSDHC}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left\{ \frac{A(\omega)}{1 - \left[\nu_{VC} - \eta \left(C_0 - \frac{3}{2} C_2 \right) \right] A(\omega) + \frac{\eta C_2}{\tilde{\nu}^2} B(\omega)} \right\}, \quad (5.36)$$

avec

$$A(\omega) = \int \frac{f_{MB}(\vec{v})}{i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v}) + (1 - \eta) \left\{ C_0 + C_2 \left(\frac{v^2}{\tilde{v}^2} - \frac{3}{2} \right) \right\} + \nu_{VC}} d\vec{v}; \quad (5.37)$$

$$B(\omega) = \int \frac{v^2 \cdot f_{MB}(\vec{v})}{i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v}) + (1 - \eta) \left\{ C_0 + C_2 \left(\frac{v^2}{\tilde{v}^2} - \frac{3}{2} \right) \right\} + \nu_{VC}} d\vec{v}; \quad (5.38)$$

$$C_0 = \Gamma_0(v) + i\Delta_0(v); \quad (5.39)$$

$$C_2 = \Gamma_2(v) + i\Delta_2(v); \quad (5.40)$$

où Γ_0, Γ_2 et Δ_0, Δ_2 sont définis par l'équation (5.29). Le terme $A(\omega)$ est alors exactement le profil de Voigt dépendant en vitesse dans lequel la largeur et le déplacement collisionnel ont été remplacés par :

$$\Gamma(v) = (1 - \eta) \left\{ \Gamma_0 + \Gamma_2 \left(\frac{v^2}{\tilde{v}^2} - \frac{3}{2} \right) \right\} + \nu_{VC} \quad (5.41)$$

$$\Delta(v) = (1 - \eta) \left\{ \Delta_0 + \Delta_2 \left(\frac{v^2}{\tilde{v}^2} - \frac{3}{2} \right) \right\} \quad (5.42)$$

Ce profil regroupe alors les principaux effets affectant le profil spectral d'une raie isolée. Ainsi, tous les profils décrits dans cette partie sont en réalité des limites de ce profil. En effet, comme le montre le **tableau 5.1.**, si on annule certains paramètres, on retrouve un profil moins sophistiqué que le pCqSDHCP. Ce profil a été recommandé par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme profil de référence pour la spectroscopie de haute résolution [Tennyson 2014]. Il est à noter que ce profil peut être rapidement et facilement calculé numériquement par des combinaisons de fonctions de Voigt complexes [Ngo 2013b, Ngo 2014, Tran 2013a, Tran 2014], il est désormais appelé « Hartmann-Tran profile » (HTP) d'après les auteurs des Réfs. [Ngo 2013b, Ngo 2014, Tran 2013a, Tran 2014].

TAB. 5.1. Correspondances entre les différents profils et les limites du profil HTP.

Profil	Paramètres	Limite du profil HTP
VP	Γ_0, Δ_0	$\nu_{VC} = \eta = \Gamma_2 = \Delta_2 = 0$
HCP	$\nu_{VC}, \Gamma_0, \Delta_0$	$\eta = \Gamma_2 = \Delta_2 = 0$
qSDVP	$\Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2$	$\nu_{VC} = \eta = 0$
qSDHCP	$\nu_{VC}, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2$	$\eta = 0$

5.3. Ajustement des mesures avec différents profils

Un programme d'ajustement par moindres carrés non-linéaire en FORTRAN a été utilisé afin de déterminer des paramètres spectroscopiques à partir de spectres mesurés. Les paramètres ajustés pour une transition sont alors : son intensité intégrée, sa position relative, les paramètres caractéristiques du profil spectral utilisé ainsi qu'une ligne de base (linéaire) décrivant le niveau zéro de l'absorption. Il est à noter que notre dispositif expérimental ne permet pas de mesurer le déplacement des raies dû à la pression car nous n'avons pas accès à la fréquence absolue des spectres avec une précision suffisante pour en tenir compte. Les largeurs Doppler sont calculées à partir de la température de la mesure et du nombre d'onde de la transition considérée comme le montre l'équation (2.22). Deux méthodes d'analyse ont été utilisées dans ce travail avec les différents profils décrits ci-dessus.

5.3.1. La procédure d'analyse spectre par spectre

Pour cette méthode d'analyse, 302 spectres des dix transitions de CO₂ pur (cf. **TAB. 3.6.**) ont été ajustés en utilisant trois profils (VP, RP et qSDVP). Pour le système CO₂ – N₂, ce sont 122 spectres sur quatre transitions (cf. **TAB. 3.7.**) qui ont été ajustés par le profil de

Voigt. Les paramètres ajustés ont alors une valeur pour chaque pression considérée. Les résultats obtenus pour le CO₂ pur avec le profil de Voigt seront présentés dans le **chapitre 7.1**. Une comparaison des différents profils utilisés sera présentée dans le **chapitre 6.1**. En ce qui concerne le système CO₂ – N₂, les résultats obtenus par cette analyse seront présentés dans le **chapitre 7.2**.

5.3.2. La procédure d'analyse multi-spectre

Dans cette méthode, nous avons utilisé une procédure permettant d'ajuster simultanément les spectres d'une transition mesurée à différentes conditions de pression. Pour ce faire, nous avons sélectionné quatre transitions [R(10), R(12), R(20) et P(38)] parmi les dix mesurées (cf **TAB. 5.2.**). Cette méthode d'analyse permet de contraindre la linéarité des paramètres collisionnels avec la pression et donc de diminuer la corrélation numérique entre les paramètres. Nous avons alors utilisé cinq profils spectraux différents : le VP, le qSDVP, le HCP, le qSDHCP et le HTP.

Durant l'analyse, l'intensité intégrée, la position relative ainsi que la ligne de base ont été ajustées pour chaque pression. Les autres paramètres : le coefficient d'élargissement γ_0 (Γ_0/P), son paramètre de dépendance en vitesse γ_2 (Γ_2/P), le paramètre de dépendance en vitesse du déplacement collisionnel δ_2 (Δ_2/P), la fréquence des changements de vitesse dus aux collisions β (v_{VC}/P) et le paramètre de corrélation η sont des paramètres communs pour toutes les pressions [Larcher 2015]. Pour le profil HTP, la fréquence des changements de vitesses dus aux collisions β a été fixée à sa valeur théorique, égale à :

$$\beta = \frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot c \cdot M \cdot \mathcal{D}} \quad (5.43)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin, c la vitesse de la lumière, M la masse de la molécule active et \mathcal{D} le coefficient de diffusion du gaz considéré. Les résultats de cette procédure d'ajustement peuvent être trouvés dans le **chapitre 6.2**.

TAB. 5.2. Conditions de pression et de trajet optique pour les quatre transitions considérées. La position et la largeur de Lorentz (Γ_L) ont été prises dans la Ref. [\[HITRAN 2012\]](#).

Transition	Position (cm^{-1})	Pression (atm)	Trajet Optique (m)	Gamme de Γ_L/Γ_D
R(10)	6236,036992	0,226; 0,194; 0,163; 0,130; 0,105; 0,077; 0,053; 0,026; 0,013	16	4,1 – 0,2
		0,130; 0,118; 0,079	8	
R(12)	6237,421424	0,231; 0,197; 0,162; 0,132; 0,105; 0,078; 0,052; 0,025; 0,013	16	4,7 – 0,2
		0,264; 0,194; 0,132; 0,118; 0,079; 0,066	8	
R(20)	6242,672190	0,230; 0,196; 0,164; 0,127; 0,105; 0,079; 0,052; 0,026	16	10,2 – 0,4
		0,591; 0,525; 0,458; 0,394; 0,328; 0,263; 0,197; 0,132; 0,119; 0,079; 0,066	8	
P(38)	6313,002599	0,132; 0,105; 0,066; 0,051; 0,025	32	4,7 – 0,9
		0,262; 0,227; 0,195; 0,164; 0,130; 0,119; 0,105; 0,078; 0,064	24	
		0,329; 0,263; 0,197	20	

Appendices du chapitre 5

A.5.1 : Fonction de probabilité complexe : Profil de Voigt

Le profil de Voigt est défini par l'équation suivante :

$$I_{VP}(\omega) = Re \left\{ \frac{1}{\pi} \int \frac{f_{MB}(\vec{v})}{i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} - \Delta - i\Gamma)} d\vec{v} \right\} \quad (A.5.1)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde supposé suivant \vec{Z} , soit $\vec{k} = \frac{\omega}{c} \vec{Z}$.

Lorsque l'on est proche du centre de la raie, $\vec{k} \cong \frac{\omega_0}{c} \vec{Z}$. En coordonnées sphériques, l'équation (A.5.1) devient alors :

$$I_{VP}(\omega) = Re \left\{ \frac{(\tilde{v}\sqrt{\pi})^{-3}}{\pi i} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{+\infty} dv \frac{v^2 \exp\left[-\left(\frac{v}{\tilde{v}}\right)^2\right]}{\omega - \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} v \cos\theta - \Delta - i\Gamma} \right\} \quad (A.5.2)$$

Lorsque l'on intègre sur les paramètres φ et θ , on obtient alors :

$$I_{VP}(\omega) = Re \left\{ \frac{2(\tilde{v}\sqrt{\pi})^{-3} c}{i\omega_0} \int_0^{+\infty} dv v \exp\left[-\left(\frac{v}{\tilde{v}}\right)^2\right] \times \left[\ln\left(\omega - \omega_0 + \frac{\omega_0}{c} v - \Delta - i\Gamma\right) - \ln\left(\omega - \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} v - \Delta - i\Gamma\right) \right] \right\} \quad (A.5.3)$$

De plus, on sait que :

$$\begin{aligned} & - \int_0^{+\infty} dv v \exp\left[-\left(\frac{v}{\tilde{v}}\right)^2\right] \ln\left(\omega - \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} v - \Delta - i\Gamma\right) \\ & = \int_0^{-\infty} dv v \exp\left[-\left(\frac{v}{\tilde{v}}\right)^2\right] \ln\left(\omega - \omega_0 + \frac{\omega_0}{c} v - \Delta - i\Gamma\right) \end{aligned} \quad (A.5.4)$$

L'équation (A.5.3) devient donc :

$$I_{VP}(\omega) = Re \left\{ \frac{2(\tilde{v}\sqrt{\pi})^{-3} c}{i\omega_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dv v \exp\left[-\left(\frac{v}{\tilde{v}}\right)^2\right] \ln\left(\omega - \omega_0 + \frac{\omega_0}{c} v - \Delta - i\Gamma\right) \right\} \quad (A.5.5)$$

En effectuant une intégration par partie, on a :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dv \, v \exp \left[- \left(\frac{v}{\tilde{v}} \right)^2 \right] \frac{\frac{\omega_0}{c}}{\omega - \omega_0 + \frac{\omega_0}{c} v - \Delta - i\Gamma} \\ = \frac{2}{(\tilde{v})^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv \, v \exp \left[- \left(\frac{v}{\tilde{v}} \right)^2 \right] \ln \left(\omega - \omega_0 + \frac{\omega_0}{c} v - \Delta - i\Gamma \right) \end{aligned} \quad (\text{A.5.6})$$

L'équation (A.5.5) est alors égale à :

$$I_{VP}(\omega) = Re \left\{ \frac{c}{i\omega_0 \tilde{v} (\sqrt{\pi})^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dv \, v \exp \left[- \left(\frac{v}{\tilde{v}} \right)^2 \right] \left[\frac{\frac{\omega_0}{c}}{\omega - \omega_0 + \frac{\omega_0}{c} v - \Delta - i\Gamma} \right] \right\} \quad (\text{A.5.7})$$

En posant $v = \tilde{v}t$ et $\Delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \tilde{v}$, on obtient finalement :

$$I_{VP}(\omega) = Re \left\{ \frac{1}{i\Delta\omega_D (\sqrt{\pi})^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp[-t^2] \left[\frac{1}{\frac{\omega - \omega_0 - \Delta}{\Delta\omega_D} + t - i \frac{\Gamma}{\Delta\omega_D}} \right] \right\} \quad (\text{A.5.8})$$

A.5.2 : Distribution de la vitesse relative

La distribution de la vitesse \vec{v}_p de la molécule perturbatrice suit la fonction de Maxwell-Boltzmann selon l'équation suivante :

$$f_{MB}(\vec{v}_p)d\vec{v}_p = \left(\frac{1}{\pi\tilde{v}_p^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{v_p^2}{\tilde{v}_p^2}\right)d\vec{v}_p \quad (\text{A.5.9})$$

où $\tilde{v}_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_p}}$ est la vitesse la plus probable des molécules perturbatrices. Si on note $\vec{v}_p = \vec{v} + \vec{v}_{rel}$, et que l'on intègre ceci à l'équation (A.5.9), on obtient donc la distribution de la vitesse relative \vec{v}_{rel} pour une vitesse absolue données \vec{v} :

$$f(\vec{v}, \vec{v}_{rel})d\vec{v}_{rel} = \left(\frac{1}{\pi\tilde{v}_p^2}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{v^2 + v_{rel}^2 + 2\vec{v} \cdot \vec{v}_{rel}}{\tilde{v}_p^2}\right\}d\vec{v}_{rel} \quad (\text{A.5.10})$$

$$f(v, v_{rel})dv_{rel} =$$

$$2\pi \left(\frac{1}{\pi\tilde{v}_p^2}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{v^2 + v_{rel}^2}{\tilde{v}_p^2}\right\} v_{rel}^2 dv_{rel} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \exp\left(-\frac{2\vec{v} \cdot \vec{v}_{rel}}{\tilde{v}_p^2}\right) \quad (\text{A.5.11})$$

$$f(v, v_{rel}) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi\tilde{v}_p^2}\right)^{3/2} v_{rel}^2 \exp\left\{-\frac{v^2 + v_{rel}^2}{\tilde{v}_p^2}\right\} \frac{\tilde{v}_p^2}{2vv_{rel}} \sinh\left(\frac{2vv_{rel}}{\tilde{v}_p^2}\right) \quad (\text{A.5.12})$$

Finalement, on obtient :

$$f(v, v_{rel}) = \frac{2v_{rel}}{\sqrt{\pi}v\tilde{v}_p} \sinh\left(\frac{2vv_{rel}}{\tilde{v}_p^2}\right) \exp\left(-\frac{v^2 + v_{rel}^2}{\tilde{v}_p^2}\right) \quad (\text{A.5.13})$$

A.5.3 : Le Profil de Voigt dépendant en vitesse

En repartant de la fonction d'auto-corrélation [Eq. (5.21)], et en effectuant sa transformée de Fourier-Laplace, on a alors :

$$I_{SDVP}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left\{ \int f_{MB}(\vec{v}) d\vec{v} \int_0^{+\infty} \exp \left[-i \left(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} - \Delta(v) - i\Gamma(v) \right) t \right] dt \right\} \quad (\text{A.5.14})$$

Ce qui équivaut à :

$$I_{SDVP}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left\{ \int d\vec{v} \frac{f_{MB}(\vec{v})}{i \left(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} - \Delta(v) - i\Gamma(v) \right)} \right\} \quad (\text{A.5.15})$$

Soit :

$$I_{SDVP}(\omega) = \text{Re} \left\{ \frac{(\tilde{v}^2 \pi)^{-\frac{3}{2}}}{i\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \times \int_0^{+\infty} \exp \left[-\left(\frac{v}{\tilde{v}} \right)^2 \right] dv \left[\frac{1}{\omega - \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} v \cos \theta - \Delta(v) - i\Gamma(v)} \right] \right\} \quad (\text{A.5.16})$$

De même que pour le profil de Voigt, les intégrations sur les paramètres φ et θ conduisent à :

$$I_{SDVP}(\omega) = \text{Re} \left\{ 2 \frac{(\tilde{v}^2 \pi)^{-\frac{3}{2}} c}{i\omega_0} \int_0^{+\infty} v \exp \left[-\left(\frac{v}{\tilde{v}} \right)^2 \right] dv \times \left\{ \ln \left[\omega - \omega_0 - \Delta(v) + \frac{\omega_0}{c} v - i\Gamma(v) \right] - \ln \left[\omega - \omega_0 - \Delta(v) - \frac{\omega_0}{c} v - i\Gamma(v) \right] \right\} \right\} \quad (\text{A.5.17})$$

En utilisant l'équation (A.5.4) de l'appendice A.5.1, on obtient alors :

$$I_{SDVP}(\omega) = Re \left\{ \frac{2(\tilde{\nu}^2 \pi)^{-\frac{3}{2}} c}{i\omega_0} \int_{-\infty}^{+\infty} v \exp \left[- \left(\frac{v}{\tilde{\nu}} \right)^2 \right] dv \ln \left[\omega - \omega_0 - \Delta(v) + \frac{\omega_0}{c} v - i\Gamma(v) \right] \right\} \quad (A.5.18)$$

En effectuant une intégration par partie, on obtient finalement l'équation représentant le profil de Voigt dépendant en vitesse :

$$I_{SDVP}(\omega) = Re \left\{ \frac{(\pi)^{-\frac{3}{2}} c}{i\tilde{\nu}\omega_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \left(\frac{v}{\tilde{\nu}} \right)^2 \right] \left[\frac{\frac{\omega_0}{c} - \frac{d\Delta(v)}{dv} - i \frac{d\Gamma(v)}{dv}}{\omega - \omega_0 - \Delta(v) + \frac{\omega_0}{c} v - i\Gamma(v)} \right] dv \right\} \quad (A.5.19)$$

A.5.4 : Le Profil de Rautian dépendant en vitesse

En partant de $\hat{d}(\vec{v}, \omega) = \int_0^{+\infty} e^{-i\omega t} d(\vec{v}, t) dt$, et en utilisant la méthode des intégrations par partie, on obtient :

$$i\omega \hat{d}(\vec{v}, \omega) = -e^{i\omega t} d(\vec{v}, t)|_0^{+\infty} + \int_0^{+\infty} e^{i\omega t} \frac{\partial}{\partial t} d(\vec{v}, t) dt \quad (\text{A.5.20})$$

En utilisant l'équation (5.29) et comme condition initiale $d(\vec{v}, 0) = f_{MB}(\vec{v})$, on a :

$$\begin{aligned} i\omega \hat{d}(\vec{v}, \omega) &= f_{MB}(\vec{v}) + \left[i \left(\omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v} + \Delta(v) + i\Gamma(v) \right) \right] \hat{d}(\vec{v}, \omega) \\ &\quad - \nu_{VC} \hat{d}(\vec{v}, \omega) + \nu_{VC} f_{MB}(\vec{v}) \int \hat{d}(\vec{v}', \omega) d\vec{v}' \end{aligned} \quad (\text{A.5.21})$$

Et donc :

$$\begin{aligned} i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} - \Delta(v) - i\Gamma(v) - i\nu_{VC}) \hat{d}(\vec{v}, \omega) \\ = f_{MB}(\vec{v}) + \nu_{VC} f_{MB}(\vec{v}) \int \hat{d}(\vec{v}', \omega) d\vec{v}' \end{aligned} \quad (\text{A.5.22})$$

Posons $A(\vec{v}, \omega) = \omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} - \Delta(v) - i\Gamma(v) - i\nu_{VC}$, on a alors :

$$iA(\vec{v}, \omega) \hat{d}(\vec{v}, \omega) = f_{MB}(\vec{v}) + \nu_{VC} f_{MB}(\vec{v}) \int \hat{d}(\vec{v}', \omega) d\vec{v}' \quad (\text{A.5.23})$$

Ce qui peut s'écrire :

$$\hat{d}(\vec{v}, \omega) = \frac{f_{MB}(\vec{v})}{iA(\vec{v}, \omega)} + \frac{\nu_{VC} f_{MB}(\vec{v})}{iA(\vec{v}, \omega)} \int \hat{d}(\vec{v}', \omega) d\vec{v}' \quad (\text{A.5.24})$$

En intégrant sur toutes les vitesses \vec{v} et en posant $\Im(\omega) = \int \hat{d}(\vec{v}', \omega) d\vec{v}'$, on obtient :

$$\Im(\omega) = \frac{\int \frac{f_{MB}(\vec{v})}{iA(\vec{v}, \omega)} d\vec{v}}{1 - \nu_{VC} \int \frac{f_{MB}(\vec{v})}{iA(\vec{v}, \omega)} d\vec{v}} \quad (\text{A.5.25})$$

On obtient finalement l'expression du profil spectral :

$$I_{SDRP}(\omega) = Re \left[\frac{1}{\pi} \mathfrak{I}(\omega) \right] = Re \left\{ \frac{\frac{1}{\pi} \int \frac{f_{MB}(\vec{v})}{iA(\vec{v}, \omega)} d\vec{v}}{1 - \pi \nu_{VC} \frac{1}{\pi} \int \frac{f_{MB}(\vec{v})}{iA(\vec{v}, \omega)} d\vec{v}} \right\} \quad (\text{A.5.26})$$

Ce qui est équivalent à :

$$I_{SDRP}(\omega) = Re \left\{ \frac{SDVP_*(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta(v), \Gamma(v) + \nu_{VC})}{1 - \pi \nu_{VC} SDVP_*(\omega - \omega_0, \Delta\omega_D, \Delta(v), \Gamma(v) + \nu_{VC})} \right\} \quad (\text{A.5.27})$$

Troisième Partie

ÉTUDE DU PROFIL SPECTRAL DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LA RÉGION DE 1,6 μm

Introduction

Les outils théoriques et expérimentaux utilisés pour l'analyse du profil spectral du CO_2 ont donc été présenté dans les parties précédentes. Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus grâce à ces outils, qu'ils soient expérimentaux ou théoriques.

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude des paramètres spectroscopiques du dioxyde de carbone (CO_2). Pour cela, nous avons réalisé deux types d'analyse. La première est une procédure d'analyse spectre-par-spectre dans laquelle nous avons utilisé trois profils différents : le VP, le HCP et le qSDVP. Une comparaison entre les paramètres obtenus par ces trois profils ainsi qu'avec les données de la littérature sera présentée. Les résultats ayant montré que cette procédure n'était pas adaptée, nous avons utilisé une procédure d'analyse multi-spectre nous permettant d'utiliser les cinq profils décrit dans le **chapitre 5** de ce manuscrit. Les résultats des analyses des spectres de CO_2 pur mesurés en utilisant cette procédure montrent que les profils dépendant en vitesse donnaient des résultats très similaires. Les résultats de ces deux procédures d'analyse seront présentés dans le **chapitre 6** de cette thèse.

Dans le **chapitre 7**, nous nous sommes intéressés aux effets « non-Voigt ». Nous avons utilisé des données expérimentales ainsi que des simulations de dynamique moléculaire. Nous avons cherché à déterminer l'influence du potentiel intermoléculaire utilisé dans les simulations sur le profil spectral calculé de CO_2 pur et cela pour une large gamme de pression et de nombre quantique de rotation. Dans le cas de CO_2 dilué dans N_2 , l'influence du rapport de mélange sur l'évolution des effets « non-Voigt » est étudiée. Les résultats obtenus montrent une dépendance non négligeable du rapport de mélange sur l'évolution des effets « non-Voigt » avec la pression.

Chapitre 6

Mesures des paramètres spectroscopiques du dioxyde de carbone dans le proche infrarouge

Notre étude a pour but de déterminer des paramètres spectroscopiques des transitions de CO_2 avec une très grande précision. Pour cela, l'analyse des spectres de CO_2 pur a été effectuée à l'aide de différents profils et avec différentes procédures d'ajustement. Nous avons dans un premier temps utilisé un profil simple, le profil de Voigt, que nous avons complexifié au fur et à mesure en ajoutant des effets non-Voigt à nos ajustements. Nous avons alors confirmé que le profil de Voigt ne permet pas de décrire précisément le profil spectral observé comme montré dans de précédentes études pour CO_2 pur (e.g. [Casa 2009, Delière 2012, Predoi-Cross 2010, Predoi-Cross 2007, Devi 2007a, Devi 2007b]) mais aussi pour d'autres systèmes moléculaires (par exemple O_2 [Lisak 2008, Li 2008a, Ngo 2013b, Domyslawska 2013, Domyslawska 2015, Wójtewicz 2014], HCN [D'Eu 2002] ou encore H_2O [Lisak 2009, De Vizia 2011, Ngo 2012c, Sironneau 2015]). Des profils plus performants, introduisant les effets non-Voigt séparément ou simultanément ont alors été utilisés.

Dans un premier temps, une procédure d'ajustement spectre-par-spectre nous a permis d'ajuster nos spectres expérimentaux à l'aide de profils prenant en compte soit l'effet de changement de vitesse (le HCP) soit l'effet de dépendance en vitesse (le qSDVP). La comparaison entre les résultats obtenus avec ces trois profils est présentée dans la **partie 6.1.1.** de ce chapitre. Une comparaison des paramètres spectroscopiques obtenus avec ceux de la littérature a été effectuée et est présentée dans la **partie 6.1.2.** Pour cela, les données obtenues avec le VP ont été comparées aux données de [Toth 2006], [Toth 2008] et [Predoi-Cross 2007]. Pour le qSDVP, les résultats ont été comparés à ceux de [Predoi-Cross 2007] et [Devi 2007a, Devi 2007b].

Nous avons ensuite utilisé une autre méthode permettant de diminuer la corrélation numérique entre les paramètres : l'analyse multi-spectre. Avec cette procédure, la dépendance linéaire en pression des paramètres collisionnels est assurée. Ceci nous a permis d'ajuster nos spectres expérimentaux à l'aide des cinq profils décrits dans le **chapitre 5** de ce manuscrit. Le modèle le plus complexe utilisé dans cette analyse est un modèle récemment proposé (le profil de Rautian dépendant en vitesse partiellement corrélé, pCqSDHCP (ou Profil de Hartmann-Tran, HTP [Ngo 2013b, Ngo 2014, Tran 2013a, Tran 2014]) pour être la nouvelle

référence pour les bases de données spectroscopiques [Ngo 2013b, Ngo 2014, Tennyson 2014]. Nos travaux ont donc permis de tester ce profil dans l'analyse des spectres de CO₂ pur sur une large gamme de pression. Ces résultats seront présentés dans la **partie 6.2**.

6.1. Résultats des analyses spectre-par-spectre

6.1.1. Comparaison des résultats obtenus à l'aide des différents profils

Trois profils ont été utilisés pour cette analyse : le profil de Voigt (VP), le profil de Voigt dépendant en vitesse (qSDVP) et le profil de Rautian (HCP). Le HCP permet de prendre en compte les changements de vitesse dus aux collisions tandis que le qSDVP permet la prise en compte de la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels. La **figure 6.1** montre un exemple des résultats obtenus pour la raie R(20) de la bande (30013) ← (00001) à différentes pressions.¹

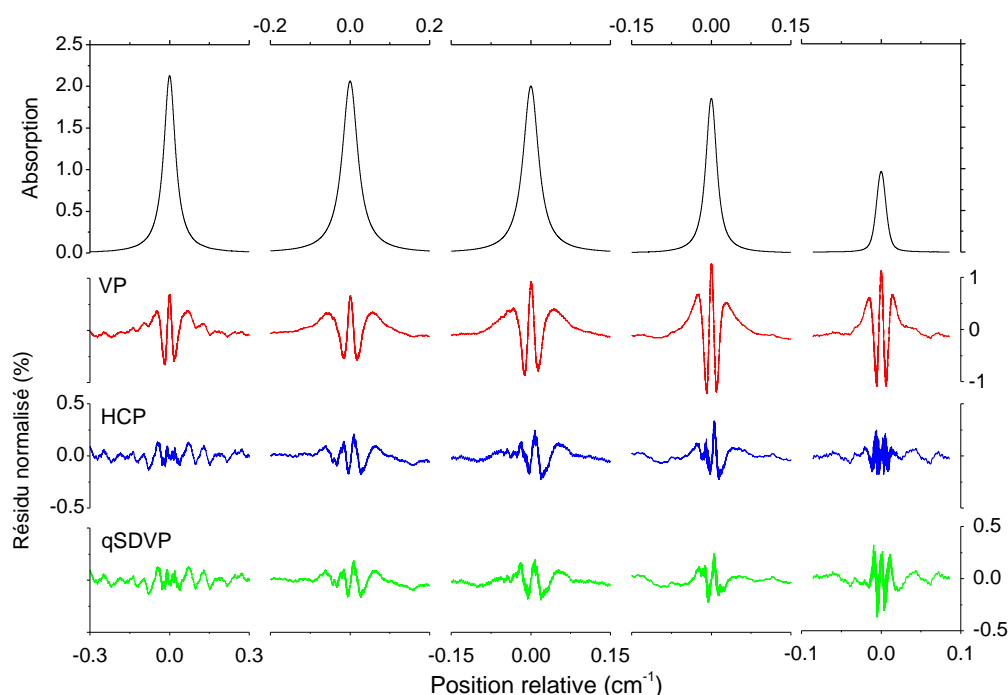


FIG. 6.1. Spectres d'absorption de la raie R(20) de la bande (30013) ← (00001) de CO₂ à différentes pressions et résidus obtenus par la procédure d'analyse spectre-par-spectre. Les pressions représentées sont (de la gauche vers la droite) : 0,263 atm ; 0,230 atm ; 0,164 atm ; 0,105 atm ; 0,025 atm. Les graphes du haut représentent l'absorption mesurée alors que les trois graphes du bas représentent les résidus normalisés au pic d'absorption obtenus avec VP, HCP et qSDVP, respectivement.

¹ Dans la **figure 6.1**, (haut), la grandeur "absorbance" A est équivalente à l'épaisseur optique τ (**Eq. (2.2)**). Elle est calculée à partir des spectres en transmission T (**FIG. 3.16**) par $A = \tau = -\ln(T)$.

Comme prévu, on peut observer que le VP mène aux résidus les plus importants. Les deux autres profils ont des résidus assez similaires et bien meilleurs que ceux du VP.

Nous avons ensuite réalisé une comparaison des différents paramètres obtenus par les profils utilisés ici. Dans les **tableaux 6.1. et 6.2.** sont répertoriées les valeurs du coefficient d'auto-élargissement γ_{ij}^{auto} et les intensités par unité de densité S_{ij}^N obtenues par ajustement des spectres mesurés avec ces trois profils pour les différentes raies étudiées. Pour déterminer les valeurs des intensités ainsi que des coefficients d'auto-élargissement, nous avons tracé les valeurs obtenues pour chaque pression en fonction de celle-ci.

En effectuant une régression linéaire, nous avons donc accès à la valeur du paramètre étudié, celle-ci étant représenté par la pente de la droite obtenue. Un exemple de détermination du coefficient d'auto-élargissement γ_{ij}^{auto} et de l'intensité intégrée S_{ij} de la transition R(14) est représenté sur la **figure 6.2.**

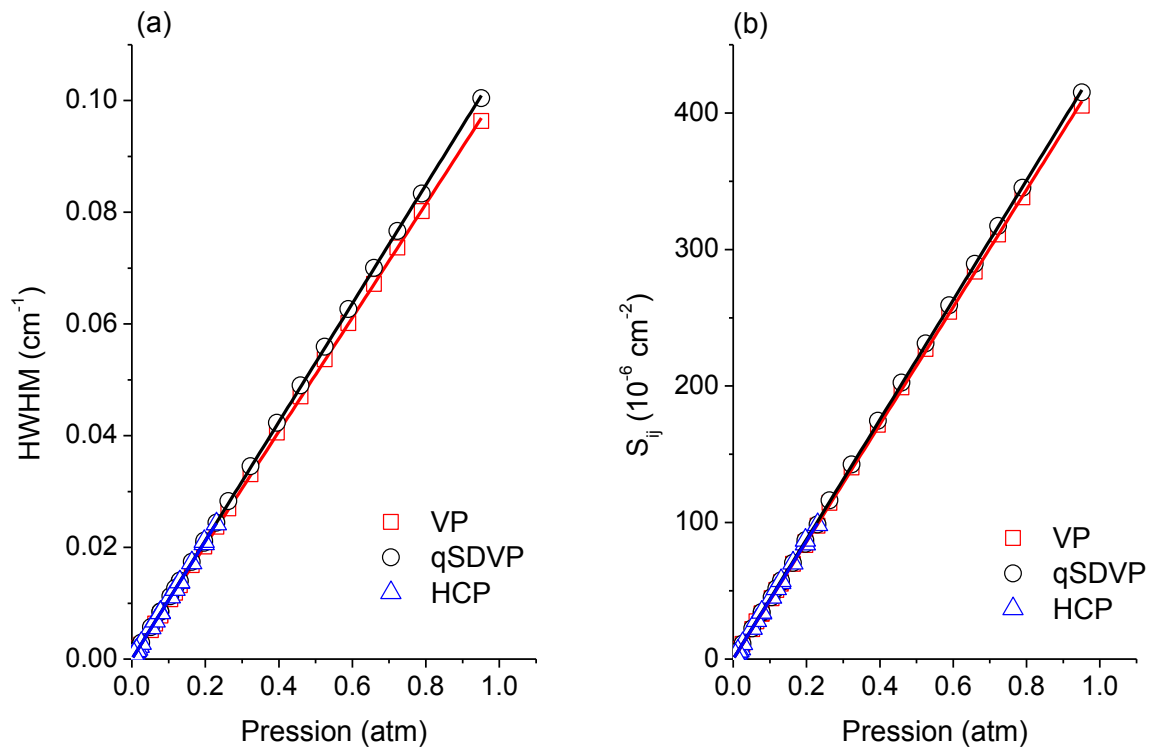


FIG. 6.2. Exemple de la détermination (a) du coefficient d'élargissement γ_{ij}^{auto} et (b) de l'intensité intégrée S_{ij} pour la raie R(14) de la bande (30013) \leftarrow (00001) de CO_2 pur obtenus par l'analyse spectre-par-spectre. En rouge sont représentés les résultats pour le VP, en noir ceux du qSDVP et en bleu ceux du HCP. Les coefficients d'élargissement sont directement obtenus par la pente des droites. Les intensités intégrées représentées par les pentes des droites tracées en (b) sont les intensités par unité de pression (S_{ij}^P en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$).

Le HCP ne permet pas d'ajuster des spectres expérimentaux pour les pressions les plus élevées. En effet, l'ajustement des spectres expérimentaux mesurés à pression élevée avec le profil HCP ne converge pas, seuls les spectres mesurés à des pressions inférieures à 0,3 atm ont pu être ajustés avec le HCP. Ainsi, les paramètres obtenus avec ce profil correspondent à une gamme de pression moins large que pour les autres profils utilisés dans cette analyse comme on peut le constater sur la **figure 6.2**.

Les erreurs liées à cette méthode de détermination sont représentées par l'erreur standard δ_b de la pente [Taylor 2000], e.g. pour l'intensité intégrée :

$$\delta_b = \delta_y \sqrt{\frac{n}{\Delta}} \quad (6.1)$$

Avec
$$\delta_y = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{k=1}^n (S_{ij}^k - b \times P_k)^2} \quad (6.2)$$

Et
$$\Delta = n \sum_{k=1}^n (P_k)^2 - \left(\sum_{k=1}^n P_k \right)^2 \quad (6.3)$$

où n est le nombre de points expérimentaux, P_k est la pression du spectre k et S_{ij}^k l'intensité intégrée de la transition de l'état i vers l'état j du spectre k .

Nous avons ainsi obtenu les coefficients d'auto-élargissement (γ_{ij}^{auto}), les intensités (S_{ij}^N) en utilisant les trois profils VP, qSDVP et HCP. A l'aide des **équations (6.1 – 6.3)**, nous avons déterminé leurs déviations standards en % ($\varepsilon_b = 100 \times \frac{\delta_b}{b}$). Celles-ci seront données entre parenthèse dans les **tableaux 6.1. et 6.2.** ainsi que les valeurs de γ_{ij}^{auto} et de S_{ij}^N pour les dix transitions considérées.

Dans ces tableaux, nous avons aussi réalisé une comparaison entre les intensités et les coefficients d'auto-élargissement obtenus par ces trois profils. Les résultats montrent alors que les modèles HCP et qSDVP conduisent à des valeurs très proches et supérieures à celles obtenues par le modèle VP (de l'ordre de 3% pour les coefficients d'auto-élargissement et 1% pour les intensités). Ceci a déjà été observé pour d'autres molécules comme O₂ [Ngo 2013b, Lisak 2008, Li 2008a], HCN [D'Eu 2002] mais aussi pour CO₂ [Delière 2012, Predoi-Cross 2010, Predoi-Cross 2007].

TAB. 6.1. Comparaison entre les coefficients d'auto-élargissement obtenus par ajustement des spectres mesurés avec les profils VP, HCP et qSDVP. Les positions des raies ont été prises dans HITRAN 2012 [HITRAN 2012]. Entre parenthèse sont représentées les incertitudes (%) obtenues à l'aide des équations (6.1 – 6.3) [Taylor 2000].

Raie	Position (cm ⁻¹)	γ_{ij}^{auto} (cm ⁻¹ .atm ⁻¹)			Rapport	
		VP	HCP	qSDVP	HCP/VP	qSDVP/VP
R(6)	6233,182896	0,1109(0,10)	0,1154(0,2)	0,1136(0,28)	1,038(0,205)	1,025(0,287)
R(10)	6236,03699	0,1062(0,07)	0,1096(0,21)	0,1124(0,1)	1,033(0,213)	1,058(0,106)
R(12)	6237,42142	0,1026(0,07)	0,1051(0,18)	0,1058(0,11)	1,026(0,189)	1,031(0,108)
R(14)	6238,777296	0,1020(0,09)	0,1057(0,26)	0,1062(0,11)	1,037(0,274)	1,042(0,112)
R(20)	6242,67219	0,0969(0,09)	0,0991(0,14)	0,1008(0,07)	1,024(0,146)	1,040(0,072)
R(24)	6245,123271	0,0931(0,07)	0,0952(0,08)	0,0906(0,07)	1,021(0,085)	1,039(0,07)
R(30)	6248,57792	0,0888(0,13)	0,0929(0,4)	0,0902(0,36)	1,047(0,419)	1,015(0,363)
R(34)	6250,730574	0,0845(0,12)	0,0862(0,26)	0,0853(0,30)	1,024(0,2651)	1,021(0,303)
P(38)	6313,002599	0,0841(0,11)	0,0856(0,25)	0,0857(0,20)	1,018(0,252)	1,019(0,201)
R(42)	6254,666337	0,0771(0,23)	0,0792(0,48)	0,0794(0,44)	1,029(0,496)	1,036(0,457)

TAB. 6.2. Intensité par unité de densité S_{ij}^N des transitions considérées obtenue par ajustement des spectres mesurés avec les profils VP, HCP et qSDVP. Les positions des raies ont été prises dans HITRAN 2012 [HITRAN 2012]. Entre parenthèse sont représentées les incertitudes (%) obtenues à l'aide des équations (6.1 – 6.3) [Taylor 2000].

Raie	Position (cm ⁻¹)	S_{ij}^N (10 ⁻²³ cm ⁻¹ .molec ⁻¹ .cm ²)			Rapport	
		VP	HCP	qSDVP	HCP/VP	qSDVP/VP
R(6)	6233,182896	1,088(0,13)	1,101(0,16)	1,103(0,2)	1,012(0,164)	1,014(0,2)
R(10)	6236,03699	1,519(0,1)	1,533(0,21)	1,544(0,13)	1,003(0,214)	1,030(0,135)
R(12)	6237,42142	1,643(0,09)	1,665(0,22)	1,670(0,07)	1,014(0,224)	1,017(0,071)
R(14)	6238,777296	1,733(0,14)	1,749(0,33)	1,764(0,12)	1,006(0,334)	1,020(0,121)
R(20)	6242,67219	1,656(0,1)	1,665(0,25)	1,679(0,1)	1,004(0,247)	1,019(0,101)
R(24)	6245,123271	1,397(0,08)	1,406(0,18)	1,416(0,09)	1,003(0,183)	1,018(0,093)
R(30)	6248,57792	0,9600(0,17)	0,9743(0,17)	0,9738(0,23)	1,025(0,173)	1,006(0,227)
R(34)	6250,730574	0,6516(0,23)	0,6601(0,08)	0,6606(0,17)	1,022(0,079)	1,016(0,169)
P(38)	6313,002599	0,3764(0,1)	0,3787(0,09)	0,3803(0,12)	1,003(0,090)	1,007(0,121)
R(42)	6254,666337	0,2623(0,37)	0,2662(0,15)	0,2665(0,27)	1,028 (0,155)	1,030(0,279)

Nous nous sommes ensuite intéressés à la dépendance en pression des autres paramètres collisionnels obtenus par ces profils. Les paramètres collisionnels Γ_0 , Γ_2 et ν_{VC} doivent être linéaires en pression. Le rapport Γ_2/Γ_0 ne doit donc pas dépendre de la pression. Or, comme on peut le constater sur la **figure 6.3.a** (carré noirs), ce rapport augmente avec la pression. Quant au paramètre de rétrécissement collisionnel ν_{VC} , il montre une dépendance non linéaire en pression (FIG. 6.3.b). Des résultats similaires ont déjà été observés lors de précédentes analyses pour la molécule de CO_2 mais aussi pour d'autres systèmes moléculaires (e.g. [D'Eu 2002, Rohart 2008, Long 2011, Bui 2014]). Ces deux modèles, qSDVP et HCP, ne sont donc pas appropriés pour modéliser profil spectral de CO_2 .

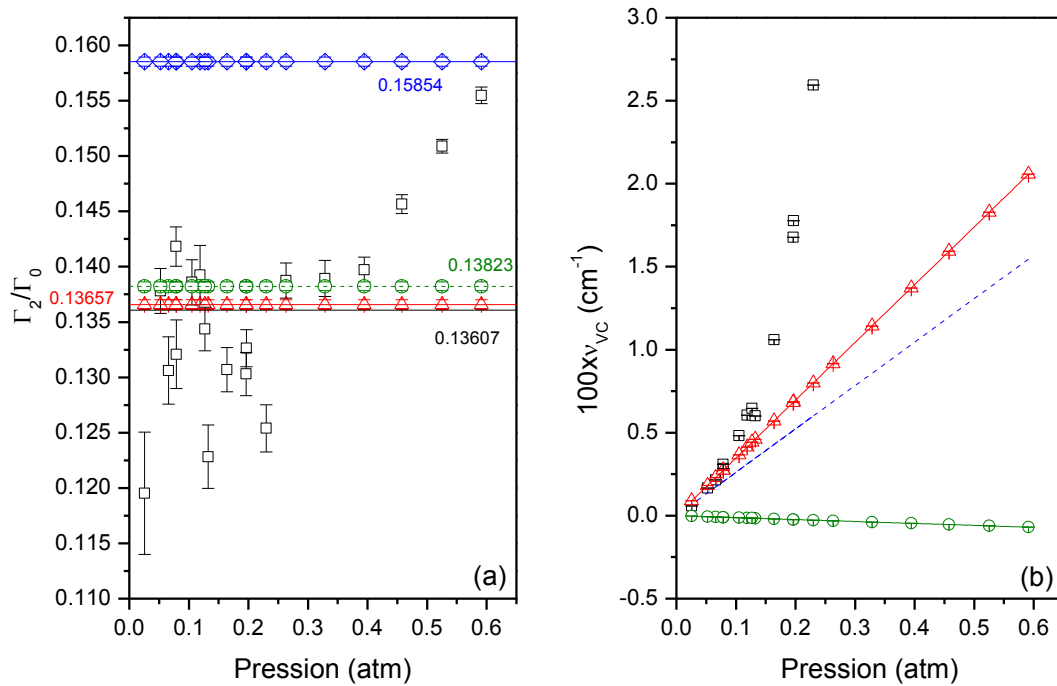


FIG. 6.3. (a) Dépendance en pression du rapport Γ_2/Γ_0 pour la raie R(20) de la bande (30013) ← (00001) de CO_2 pur (qSDVP). (b) Dépendance en pression du paramètre de rétrécissement Dicke ν_{VC} pour la même raie (HCP). Les carrés noirs sont les résultats obtenus par l'analyse spectre-par-spectre et les triangles rouges ceux de l'analyse multi-spectre. Les cercles verts (sur les graphes (a) et (b)) et les losanges bleus (uniquement sur le graphe (a)) sont les résultats de l'analyse multi-spectre pour les modèles qSDHCP et HTP (voir analyse **paragraphe 6.2**). La ligne bleue sur le graphe (b) est la valeur théorique de ν_{VC} calculée à partir du coefficient de diffusion.

On peut aussi remarquer que la valeur théorique de ν_{VC}/P ($0,0264 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$), obtenue à partir du coefficient de diffusion [Larcher 2014] selon l'**Eq. (5.43)** du **chapitre 5**, est bien plus faible que le coefficient d'élargissement mais non négligeable pour autant pour les

transitions considérées. Le rétrécissement Dicke doit donc être pris en compte dans la modélisation du profil spectral de ces raies. Par contre, la non-linéarité en pression de v_{VC} [cf. **FIG. 6.3.b** (carrés noirs)] montre que l'effet Dicke ne permet pas à lui seul d'expliquer tous les effets non-Voigt observés sur le profil des raies de CO_2 à différentes pressions. Il est donc nécessaire d'utiliser un profil intégrant les deux effets : 1) la dépendance en vitesse de la largeur et du déplacement collisionnels et 2) le rétrécissement Dicke. Cependant, pour l'analyse spectre-par-spectre, aucun autre profil n'a pu être utilisé en raison de la forte corrélation existante entre ces deux effets. Une analyse multi-spectre permettra de contraindre la dépendance en pression des différents paramètres mais aussi de diminuer la corrélation numérique entre les paramètres Γ_2 et v_{VC} . En effet, ces deux effets (dépendance en vitesse des paramètres collisionnels et effet Dicke) mènent à un rétrécissement de la raie mais dans des gammes de pression différentes. Ceci sera présenté dans la **partie 6.2** de ce chapitre.

6.1.2. Comparaison avec les données de la littérature

Dans un premier temps, les résultats obtenus avec le VP sont comparés avec les données de la base de données HITRAN (provenant de la référence [Toth 2008]) et de deux autres références [Toth 2006, Predoi-Cross 2007]. Ces travaux ont également été obtenus en utilisant le VP.

Il est à noter que les valeurs de la littérature sont données à la température de 296 K. Nos mesures ayant été effectuées à des températures variables (entre 293 et 297 K), une conversion de nos résultats a du être effectuée afin de pouvoir les comparer aux données de la littérature. Pour cela, nous avons utilisé la formule donnée par [HITEMP 2010] pour les coefficients d'élargissement:

$$\gamma_{ref} = \gamma \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^{-n} \quad (6.4)$$

avec γ et γ_{ref} les coefficients d'élargissement à la température T de la mesure et à la température de référence T_{ref} (296 K) respectivement et n le coefficient de dépendance en température. Les coefficients de dépendance en température pour les transitions sélectionnées ici ont été trouvés dans la base de données HITRAN [HITRAN 2012] en supposant que la dépendance en température est égale pour CO_2 pur et CO_2 mélangé dans l'air. La dépendance en température de l'intensité intégrée est donnée par [HITEMP 2010] :

$$S_{ij}(T) = S_{ij}(T_{ref}) \cdot \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} \cdot \exp \left[-\frac{h \cdot c \cdot E_i}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \cdot \left[\frac{1 - \exp \left(-\frac{h \cdot c \cdot \sigma}{k_B \cdot T} \right)}{1 - \exp \left(-\frac{h \cdot c \cdot \sigma}{k_B \cdot T_{ref}} \right)} \right] \quad (6.5)$$

avec $S_{ij}(T)$ et $S_{ij}(T_{ref})$ les intensités intégrées à la température T de la mesure et à la température de référence T_{ref} (296 K) respectivement, $Q(T)$ et $Q(T_{ref})$ les fonctions de partition en température à la température T de la mesure et à la température de référence T_{ref} (296 K) respectivement, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, E_i l'énergie du niveau inférieur i de la transition (en cm^{-1}) et σ le nombre d'onde du centre de la raie étudiée (en cm^{-1}). Les valeurs ainsi calculées sont celles répertoriées dans les **tableaux 6.3. – 6.5.** ainsi que sur les **figures 6.4. et 6.5.**

Discussion des intensités intégrées : la **figure 6.4.a** et le **tableau 6.3.** montrent les valeurs des rapports des intensités intégrées dans les références citées ci-dessus et celles obtenues dans ce travail. On remarque alors une différence allant jusqu'à 4% (pour la raie P(38, $|m| = 38$) entre nos mesures et les données de [\[Predoi-Cross 2007\]](#) et [\[Toth 2006\]](#). Ces différences peuvent être dues au fait que les résultats de [\[Predoi-Cross 2007\]](#) ont été obtenus par une procédure d'analyse multi-spectre alors que nos mesures ont été analysées séparément pour chaque pression. De plus, les valeurs exactes obtenues par [\[Toth 2006\]](#) n'ont pas pu être comparées directement à nos valeurs. En effet, ces valeurs ont été estimées à partir des différences entre les mesures FTS et des calculs théoriques donnés dans ce papier [\[Toth 2006\]](#). Ceci peut donc expliquer les erreurs de l'ordre de 2 à 3% observées. Enfin, la raie P(38) correspond à la raie la moins intense mesurée dans le cadre de cette thèse. En vue des artefacts provoqués par les oscillations observées sur nos mesures (cf. **partie 3.6**), l'incertitude expérimentale sur cette raie est plus importante. Ainsi, pour cette transition, une différence de 3 à 4% entre nos mesures et les données des Réfs. [\[Predoi-Cross 2007\]](#), [\[Toth 2008\]](#) et [\[Toth 2006\]](#) est observée. De plus, une incertitude d'environ 2 % est observée sur la détermination du trajet optique dans la cellule multi réflexion. Cette incertitude a été obtenue en effectuant une comparaison de plusieurs spectres mesurés pour une même pression mais à deux trajets optiques différents (8 et 16 m par exemple). L'intensité de la raie étant directement liée à ce trajet optique, cette erreur peut être une source d'erreur non négligeable sur nos mesures. Les valeurs moyennes notées dans le **tableau 6.3.** et tracées sur la **figure 6.4.a** nous permettent de dire que nos mesures surestiment les valeurs des intensités de l'ordre de 1% par rapport à toutes les valeurs comparées.

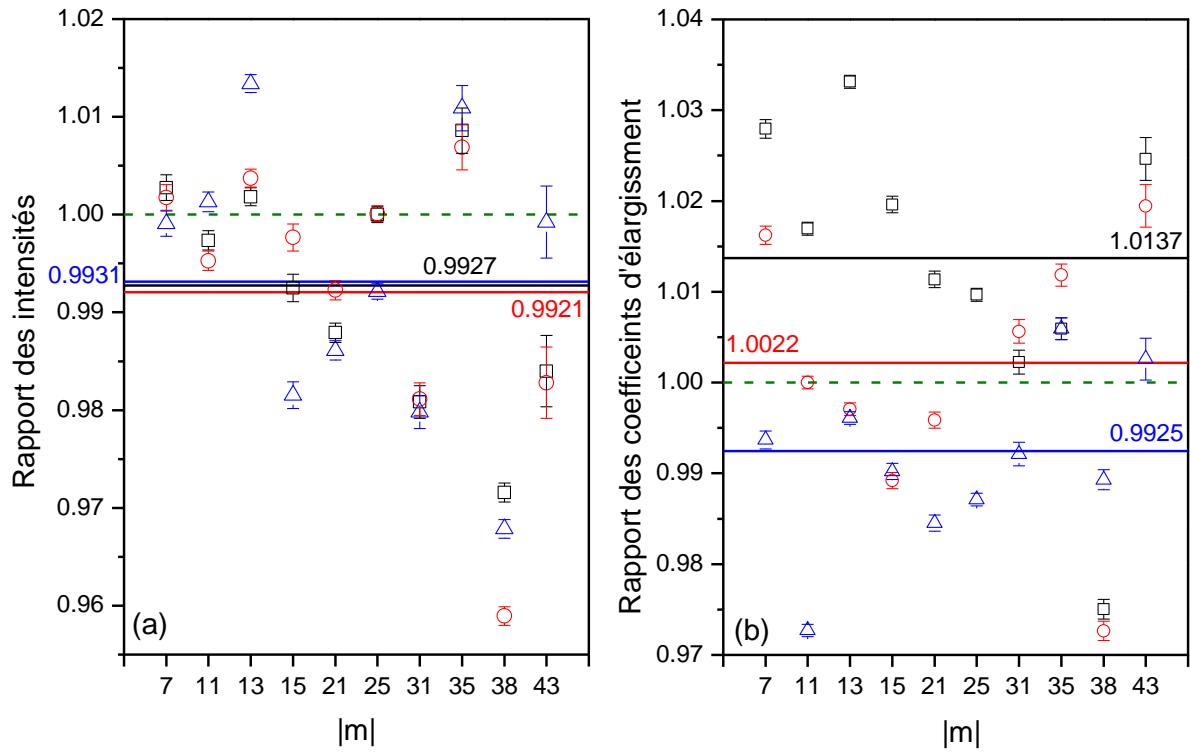


FIG. 6.4. (a) Rapports des valeurs des intensités et (b) des coefficients d'élargissement de la littérature ([Toth 2006] (cercles rouges), [Toth 2008] (carrés noirs) et [Predoi-Cross 2007] (triangles bleus)) et de nos mesures en fonction de $|m|$ (avec $m = -J$ pour la branche P et $m = J+1$ pour la branche R). Les lignes noire, rouge et bleue correspondent aux valeurs moyennes obtenues pour [Toth 2006], [Toth 2008] et [Predoi-Cross 2007] respectivement.

Discussion des coefficients d'élargissement : la **figure 6.4.b** et le **tableau 6.4.** regroupent les résultats de la comparaison des valeurs obtenues pour nos mesures et celles obtenues par [Toth 2006], [Toth 2008] et [Predoi-Cross 2007]. Sur la **figure 6.4.b**, on peut voir que les différences sont de l'ordre 3% au maximum pour une raie individuelle. On peut aussi observer une répartition aléatoire des erreurs. On remarque que les plus grandes différences sont observées pour les raies les plus faibles en intensité (J faible ou élevé). Ceci peut être dû aux erreurs commises sur la détermination de la largeur de la raie en considérant les oscillations observées sur nos mesures. De plus, nous avons choisi de déterminer les coefficients d'élargissement en déterminant la pente de la droite $\Gamma = \gamma.P$. [Toth 2006] et [Toth 2008] utilisent également une procédure d'analyse spectre-par-spectre mais sur une gamme de pression différente de la notre. Enfin, pour les résultats de [Predoi-Cross 2007], une procédure d'analyse multi-spectre a été utilisée et ainsi, une seule valeur pour toute la gamme de pression a été déterminée pour chaque paramètre étudié.

TAB. 6.3. Comparaison des intensités intégrées ($10^{-23} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) obtenues avec le profil de Voigt par ce travail et celles de la littérature.

Raie	Position (cm^{-1})	Nos mesures	HITRAN <i>[Toth 2008]</i>	HITRAN nos mesures	<i>[Toth 2006]</i>	<i>[Toth 2006]</i> nos mesures	<i>[Predoi- Cross 2007]</i>	<i>[Predoi – Cross 2007]</i> nos mesures
R(6)	6233,182896	1,088(0,13)	1,091	1,0028(0,130)	1,090	1,0018(0,130)	1,087	0,9991(0,129)
R(10)	6236,03699	1,519(0,1)	1,515	0,9974(0,099)	1,512	0,9953(0,099)	1,521	1,0013(0,100)
R(12)	6237,42142	1,643(0,09)	1,646	1,0018(0,090)	1,649	1,0037(0,090)	1,665	1,0134(0,091)
R(14)	6238,777296	1,733(0,14)	1,720	0,9925(0,139)	1,729	0,9977(0,139)	1,701	0,9815(0,137)
R(20)	6242,67219	1,656(0,1)	1,636	0,9879(0,099)	1,643	0,9922(0,099)	1,633	0,9861(0,099)
R(24)	6245,123271	1,397(0,08)	1,397	1,0000(0,080)	1,397	1,0001(0,080)	1,386	0,9921(0,079)
R(30)	6248,57792	0,9600(0,17)	0,9416	0,9808(0,167)	0,9419	0,9811(0,167)	0,9406	0,9798(0,167)
R(34)	6250,730574	0,6516(0,23)	0,6572	1,0086(0,232)	0,6561	1,0069(0,232)	0,6587	1,0109(0,233)
P(38)	6313,002599	0,3764(0,1)	0,3657	0,9716(0,097)	0,3609	0,9589(0,096)	0,3643	0,9679(0,097)
R(42)	6254,666337	0,2623(0,37)	0,2581	0,9840(0,364)	0,2578	0,9828(0,364)	0,2621	0,9992(0,370)
Moyenne				0,9927		0,9921		0,9931

TAB. 6.4. Comparaison des coefficients d’auto-élargissement γ_{auto} ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) obtenus par ce travail et ceux de la littérature. Toutes les données ont été obtenues en utilisant le profil de Voigt.

Raie	Position (cm^{-1})	Nos mesures	HITRAN <i>[Toth 2008]</i>	HITRAN nos mesures	<i>[Toth 2006]</i>	<i>[Toth 2006]</i> nos mesures	<i>[Predoi- Cross2007]</i>	<i>[Predoi – Cross2007]</i> nos mesures
R(6)	6233,182896	0,1109(0,1)	0,114	1,0275(0,13)	0,1127	1,0158(0,101)	0,1102	0,9939(0,099)
R(10)	6236,03699	0,1062(0,07)	0,108	1,0167(0,071)	0,1062	0,9997(0,070)	0,1033	0,9724 (0,068)
R(12)	6237,42142	0,1026(0,07)	0,106	1,0330(0,072)	0,1023	0,9969(0,070)	0,1022	0,9959(0,070)
R(14)	6238,777296	0,1020(0,09)	0,104	1,0196(0,092)	0,1009	0,9893 (0,089)	0,1010	0,9902(0,089)
R(20)	6242,67219	0,0969(0,09)	0,098	1,0114(0,091)	0,0965	0,9960(0,090)	0,0954	0,9846(0,089)
R(24)	6245,123271	0,0931(0,07)	0,094	1,0093(0,071)			0,0919	0,9868(0,069)
R(30)	6248,57792	0,0888(0,13)	0,089	1,0025(0,130)	0,0893	1,0059(0,131)	0,0881	0,9924 (0,129)
R(34)	6250,730574	0,0845(0,12)	0,085	1,0172(0,121)	0,0855	1,0232(0,122)	0,0850	1,0172(0,121)
P(38)	6313,002599	0,0841(0,11)	0,082	0,9754(0,107)	0,0818	0,9731(0,107)	0,0832	0,9897(0,109)
R(42)	6254,666337	0,0771 (0,23)	0,079	1,0245(0,236)	0,0786	1,0193(0,235)	0,0773	1,0025(0,231)
Moyenne				1,0137		1,0021		0,9925

Ces différentes méthodes peuvent alors expliquer les différences que l'on observe sur les coefficients d'auto-élargissement γ_{auto} . Malgré ceci, nos données sont en bon accord avec celles de la littérature, une différence moyenne de l'ordre de 1 % est observée entre nos mesures et celles de [Toth 2008] et de [Predoi-Cross 2007]. Les valeurs de [Toth 2006] sont plus proches de nos valeurs avec une différence moyenne de l'ordre de 0,2% seulement.

Jusqu'ici nous avons utilisé le VP pour ajuster nos spectres. Les résultats obtenus avec le profil qSDVP ont été comparés avec ceux de [Predoi-Cross 2007] et [Devi 2007a, Devi 2007b]. Seuls les coefficients d'élargissement (Γ_0) sont comparés ici. Les données de [Devi 2007a] obtenues pour la bande (30012) \leftarrow (00001) de CO₂ sont à comparer à nos résultats de la transition P(38) alors que celles de [Devi 2007b] correspondant à la bande (30013) \leftarrow (00001) sont comparées aux neuf autres transitions [i. e. R(6), R(10), R(12), R(14), R(20), R(24), R(30), R(34) et R(42)]. Les résultats de ces comparaisons peuvent être trouvés dans le **tableau 6.5**. et ont été reportés sur la **figure 6.5**. Sur cette figure, on remarque une erreur maximale de $\pm 4\%$. Ces erreurs peuvent être dues aux différentes procédures d'analyse utilisées dans la détermination du coefficient d'élargissement (cf. ci-dessus: analyse spectre-par-spectre dans nos mesures, analyse multi-spectre dans les données de la littérature).

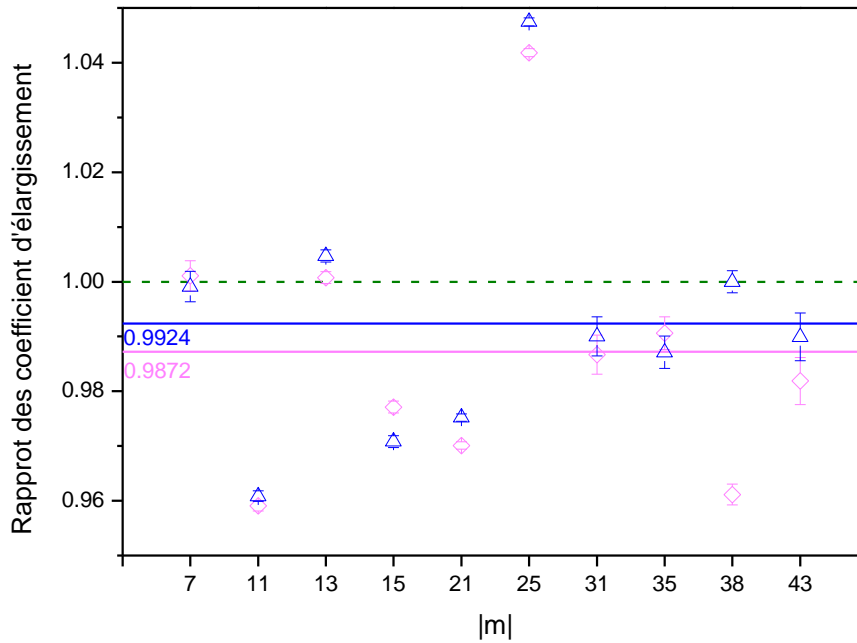


FIG. 6.5. Comparaison des coefficients d'élargissement, Γ_0 , obtenus avec le qSDVP dans ce travail avec les données de [Devi 2007a, Devi 2007b] (losanges roses), et [Predoi-Cross 2007] (triangles bleus). Les lignes rose et bleue correspondent aux valeurs moyennes obtenues pour [Devi 2007a, Devi 2007b] et [Predoi-Cross 2007] respectivement.

TAB. 6.5. Valeurs des coefficients d'auto-élargissement du CO₂ obtenus avec le profil de Voigt dépendant en vitesse de ce travail et des références [*Predoi-Cross 2007, Devi 2007a, Devi 2007b*] ainsi que leur rapport. Les coefficients d'élargissement ont pour unité cm⁻¹.atm⁻¹ dans ce tableau.

Raie	Position (cm ⁻¹)	Nos mesures	[<i>Devi 2007a, Devi 2007b</i>]	<u>[<i>Devi 2007a, Devi 2007b</i>]</u> nos mesures	[<i>Predoi-Cross 2007</i>]	<u>[<i>Predoi – Cross 2007</i>]</u> nos mesures
R(6)	6233,182896	0,1136(0,28)	0,1137	1,0005(0,280)	0,1135	0,9988(0,279)
R(10)	6236,03699	0,1124(0,10)	0,1078	0,9588(0,096)	0,1080	0,9601(0,096)
R(12)	6237,42142	0,1058(0,11)	0,1059	1,0007(0,110)	0,1063	1,0045(0,111)
R(14)	6238,777296	0,1062(0,11)	0,1038	0,9774(0,108)	0,1031	0,9708(0,107)
R(20)	6242,67219	0,1008(0,07)	0,0980	0,9723(0,068)	0,0983	0,9753(0,068)
R(24)	6245,123271	0,0906(0,07)	0,0944	1,0415(0,073)	0,0949	1,0471(0,073)
R(30)	6248,57792	0,0902(0,36)	0,0890	0,9870(0,356)	0,0893	0,9903(0,357)
R(34)	6250,730574	0,0853(0,30)	0,0845	0,9901(0,295)	0,0842	0,9865 (0,294)
P(38)	6313,002599	0,0857(0,20)	0,0824	0,9619(0,192)	0,0857	1,0004(0,200)
R(42)	6254,666337	0,0794 (0,44)	0,0780	0,9822(0,433)	0,0786	0,9897(0,437)
Moyenne				0,9872		0,9924

En conclusion, nous pouvons dire que le VP apporte une erreur importante sur la modélisation de spectres expérimentaux en vue du résidu qu'il possède. Il est donc moins performant que les profils qSDVP et HCP qui diminuent considérablement le résidu observé. Le profil de Voigt n'est donc pas approprié pour la détermination précise de paramètres spectroscopiques.

Une comparaison de nos mesures avec d'autres études a montré qu'elles sont en accord avec des mesures déjà effectuées auparavant par d'autres groupes avec une autre méthode de spectroscopie expérimentale (FTS). Une différence pouvant aller jusqu'à 4 % est observée pour les coefficients d'élargissement et de l'ordre de 3,5 % pour les intensités intégrées en ce qui concerne les raies individuelles. Cependant, en moyenne, l'écart aux études précédentes est de l'ordre de 1 %.

6.2. L'analyse multi-spectre

Afin de mieux modéliser le profil de raie, il nous a fallu utiliser des profils prenant en compte les deux effets non-Voigt présentés précédemment : la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels et le changement de vitesse dû aux collisions. Les profils qSDHCP et HTP sont donc utilisés. La corrélation numérique entre les paramètres de ces profils étant importante, il a été nécessaire d'effectuer une analyse utilisant une procédure d'ajustement multi-spectres dans laquelle les spectres enregistrés à différentes pressions sont ajustés simultanément. Pour le profil HTP, en raison du grand nombre de paramètres à ajuster, de la corrélation entre certains d'entre eux et du rapport S/B relativement faible de nos mesures (~1000), il est impossible d'ajuster tous les paramètres en même temps. Pour ce profil, la valeur du paramètre v_{VC} a été fixée à la valeur théorique déduite du coefficient de diffusion.

Dans un premier temps, nous avons comparé les résidus normalisés au pic d'absorption pour ces différents profils. La **figure 6.6.** représente les résultats obtenus. Afin de pouvoir comparer quantitativement les différents profils utilisés, nous avons calculé la qualité de l'ajustement (Quality Fit, QF), définie comme étant le rapport entre le pic d'absorption et la déviation standard des résidus des ajustements, i.e. [Cygan 2012] :

$$QF = \frac{\alpha_{max} - \alpha_{min}}{\tilde{S}_r} \quad (6.4)$$

où α_{max} et α_{min} sont respectivement l'absorption maximale et minimale de la raie considérée, et \tilde{S}_r est la déviation standard du résidu. \tilde{S}_r est défini par :

$$\tilde{S}_r = \sqrt{\frac{1}{N-k} \sum_{i=1}^N [\alpha_{\text{exp}}(\sigma_i) - \alpha_{\text{fit}}(\sigma_i)]^2} \quad (6.5)$$

où N est le nombre de points de mesure et k le nombre de paramètres pour le modèle théorique considéré. Les termes $\alpha_{\text{exp}}(\sigma_i)$ et $\alpha_{\text{fit}}(\sigma_i)$ sont les absorptions mesurées et calculées pour un point de mesure donné.

Comme on peut le constater sur la **figure 6.6.**, le profil de Voigt provoque les plus grands résidus accompagnés des plus faibles valeurs de QF.

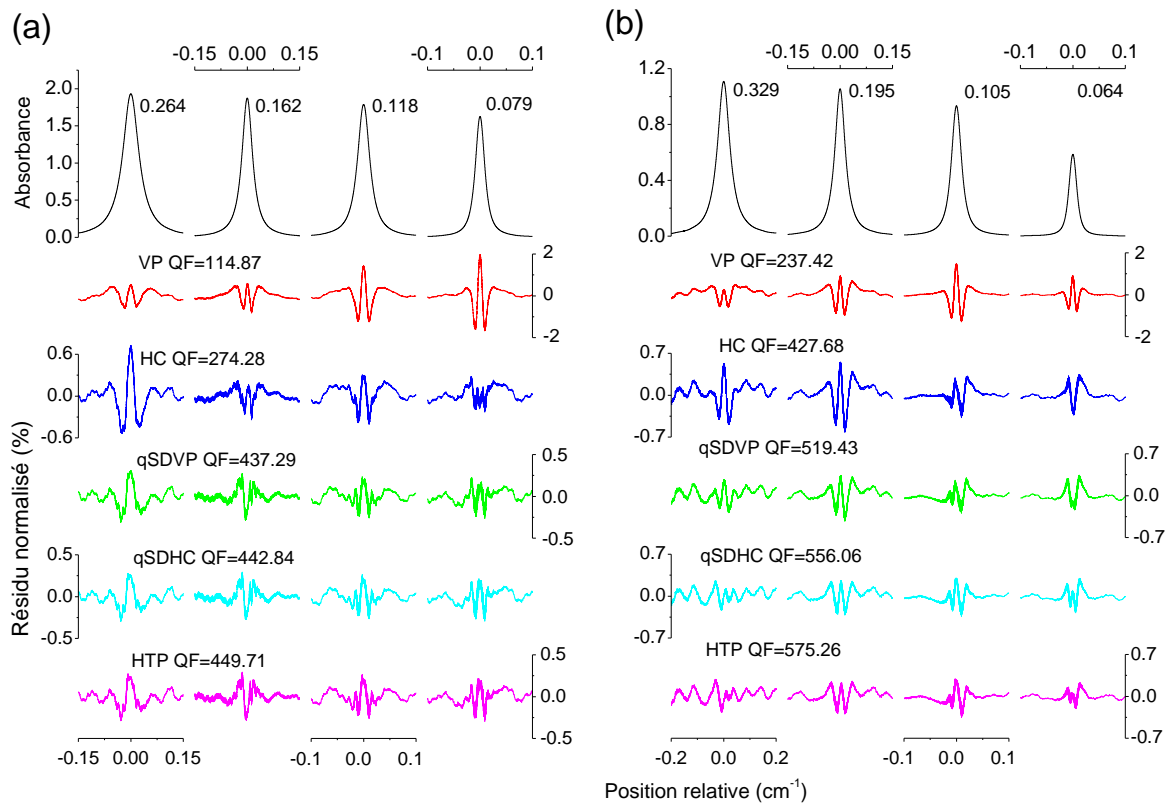


FIG. 6.6. Exemple de spectres mesurés (avec la pression correspondante (atm) donnée en haut du graphe) et résidus normalisés au pic d'absorption obtenus avec la procédure d'ajustement multi-spectre utilisant les différents profils. (a) représente les résultats de la raie R(12) de la bande (30013) ← (00001) et (b) ceux de la raie P(38) de la bande (30012) ← (00001).

La qualité d'ajustement par le profil HCP est environ deux fois supérieure à celle du VP ($QF_{\text{HCP}} \cong 2.QF_{\text{VP}}$) mais moins performante que le qSDVP. Cette conclusion a déjà été observée pour de nombreux autres systèmes comme CO_2 dans l'air [Bui 2014], H_2O pur [Lisak 2009, De Vizia 2011, Sironneau 2015], H_2O perturbé par N_2 et SF_6 [Lisak 2015], O_2

pur [Wójtewicz 2014, Domyslawska 2013, Domyslawska 2015]. Il est à noter que dans tous ces systèmes, la valeur de v_{VC} est faible par rapport à celle du coefficient d'élargissement de la raie. Ces résultats suggèrent que, dans ces cas, la contribution de la dépendance en vitesse est plus importante que celle des effets de changements de vitesse. Par conséquent, fixer le paramètre v_{VC} à sa valeur théorique déduite à partir du coefficient de diffusion est une approximation plus qu'acceptable pour notre système. Finalement, les profils qSDHCP et HTP donnent des résultats très similaires, légèrement meilleurs que ceux du profil qSDVP. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Lisak *et al.* [Lisak 2015] pour H_2O dans N_2 , où il a été montré qu'avec un rapport S/B expérimental d'environ 1000, les modèles qSDVP, qSDHCP et HTP conduisent à des qualités d'ajustement très similaires. Si l'on souhaite distinguer plus précisément la qualité des ajustements par les profils qSDVP, qSDHCP et HTP, un meilleur rapport S/B serait nécessaire.

Les valeurs des paramètres obtenus par ces différents profils sont ensuite comparées. Pour cela, nous avons pris pour référence le profil le plus élaboré que nous avons utilisé, le HTP. Ces résultats sont présentés sur les **figures 6.7. et 6.8.** pour les quatre raies choisies pour ce travail. Cette comparaison a été réalisée pour l'intensité intégrée des raies S, les coefficients d'élargissement Γ_0 , la contribution sur la dépendance quadratique en vitesse de la largeur Γ_2 , la dépendance quadratique en vitesse du déplacement collisionnel Δ_2 et la fréquence des collisions provoquant un changement de vitesse v_{VC} . La **figure 6.7.** représente les résultats de l'intensité intégrée pour les quatre raies étudiées. En effet, étant donné que ce paramètre a été ajusté individuellement pour chaque pression, le rapport de l'intensité obtenue avec des profils plus simples par celle obtenue avec le profil HTP a été tracé en fonction de la pression. Sur cette figure, on peut observer que les résultats du VP diffèrent de près de 2,5% par rapport à ceux du HTP. On remarque que cette différence est divisée par 2 lorsque le HCP est utilisé. En ce qui concerne les trois profils utilisant la dépendance en vitesse, les résultats obtenus sont très similaires avec une différence maximale inférieure à 0,5% obtenue avec le qSDVP. Cette erreur est probablement due à la négligence de l'effet Dicke par ce profil.

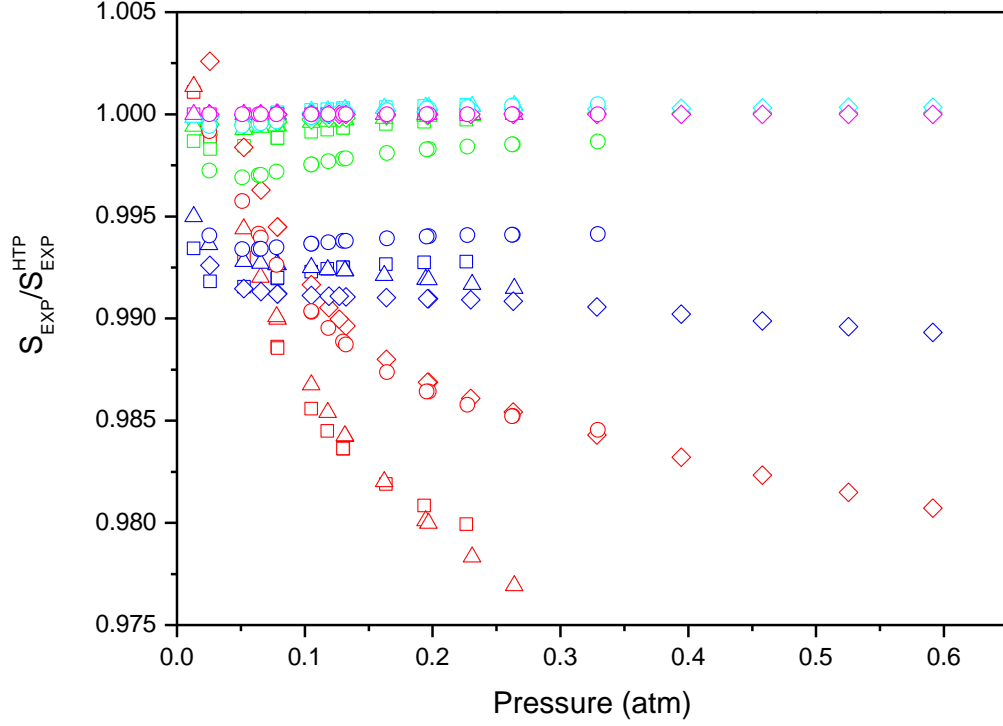


FIG. 6.7. Rapports des intensités intégrées des profils simplifiés (VP en rouge, HCP en bleu, qSDVP en vert, qSDHCP en cyan) par le profil HTP (en magenta) pour les 4 raies considérées: R(10) carrés, R(12) triangles, R(20) losanges et P(38) cercles.

En ce qui concerne les coefficients d'élargissement (**figure 6.8.a**), les trois profils dépendant en vitesse donnent des résultats très proches alors qu'avec le VP et le HCP les différences sont de l'ordre de 5% et 3% respectivement. Sur la **figure 6.8.b**, on remarque que les paramètres de dépendance en vitesse de la largeur Γ_2 donnés par le qSDVP sont très différents de ceux obtenus par le HTP, spécialement pour la raie P(38) où la différence est de près de 40%. Ceci est probablement dû au fait que le rétrécissement Dicke et la corrélation entre les changements de vitesse et ceux de l'état interne de la molécule sont négligés par le qSDVP. Une grande différence est aussi observée pour le déplacement collisionnel Δ_2 avec une différence maximale autour de 65% pour la raie R(12) (cf. **Figure 6.8.c**). La **figure 6.8.d** présente les résultats pour la fréquence des collisions provoquant un changement de vitesse v_{VC} . On remarque alors que la valeur obtenue par le qSDHCP est négative. Celle-ci est donc très différente de la valeur fixée pour le HTP. Ce comportement non-physique de v_{VC} a déjà été observé pour la molécule O_2 [Domyslawska 2015] lorsque l'on utilise le qSDHCP.

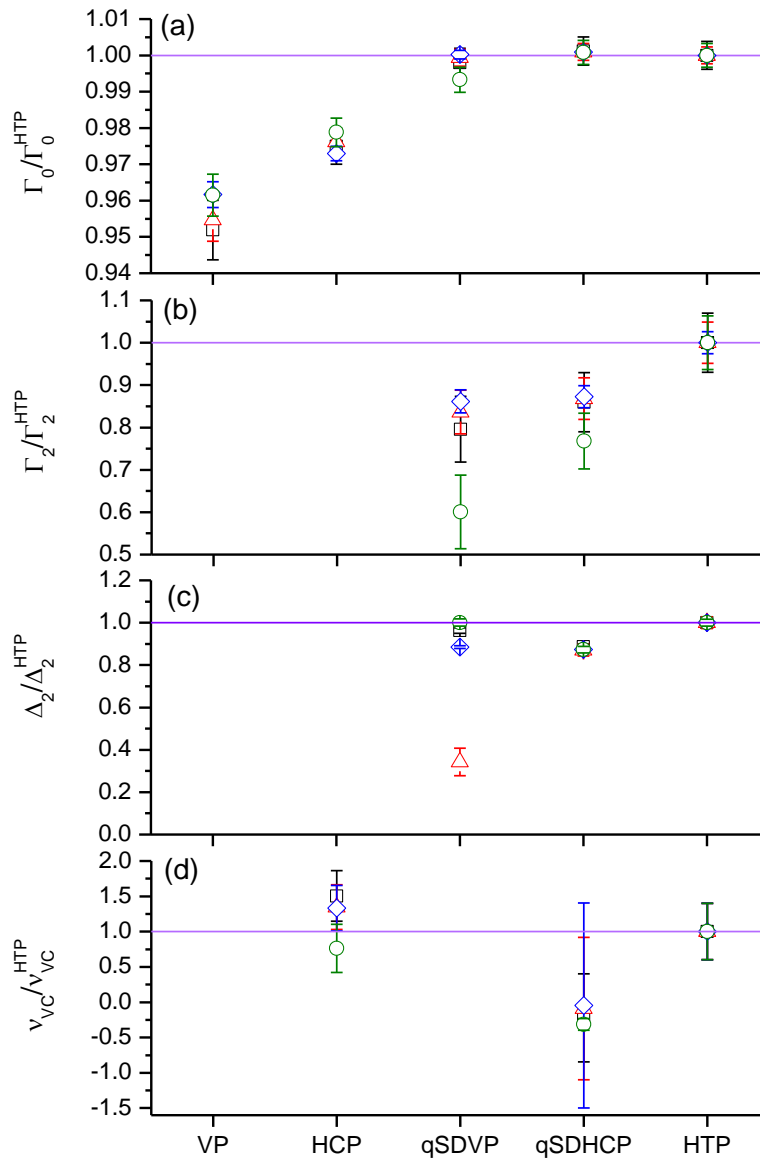


FIG. 6.8. Rapport des paramètres spectraux obtenus par ajustement des mesures avec les profils VP, qSDVP, HCP et qSDHCP sur ceux obtenus avec le profil HTP pour les quatre raies considérées : (a) le coefficient d'élargissement Γ_0 , (b) le paramètre de dépendance en vitesse de la largeur Γ_2 , (c) le paramètre de dépendance en vitesse du déplacement Δ_2 et (d) la fréquence des collisions changeant la vitesse des molécules v_{VC} . Les carrés noirs donnent les résultats de la raie R(10), les triangles rouges ceux de la raie R(12), les losanges bleus pour la raie R(20) et enfin les cercles verts représentent la raie P(38).

Ce comportement démontre que la corrélation entre les changements de vitesse et ceux de l'état interne de la molécule active ne peuvent pas être négligée dans ce cas [Larcher 2015]. Elle doit donc être obligatoirement prise en compte dans l'analyse. Ceci est confirmé par les

résultats obtenus pour les paramètres ajustés avec le HTP. En effet, on remarque que la valeur ν_{VC}^{qSDHCP} obtenue par ajustement des spectres avec le modèle qSDHCP est très proche du terme $(\nu_{VC}^{HTP} - \eta\Gamma_0)$ obtenu avec le modèle HTP dans lequel ν_{VC}^{HTP} est fixé à sa valeur théorique déterminée à partir du coefficient de diffusion et η est le facteur de corrélation. Cela signifie que la valeur de ν_{VC}^{qSDHCP} obtenue par le modèle qSDHCP est effective permettant la prise en compte de la corrélation entre les changements de vitesse et ceux de l'état interne.

Les paramètres spectraux obtenus avec le modèle HTP sont présentés dans le **tableau 6.6**. Les valeurs de la fréquence absolue de nos mesures n'étant pas connues avec une grande précision, les valeurs du déplacement collisionnel n'ont pas été répertoriées. De plus, l'incertitude sur la détermination du trajet optique étant du même ordre de grandeur que les différences observées entre les modèles utilisés dans cette analyse, nous avons choisi de ne pas répertorier les valeurs des intensités des raies dans ce tableau. Les erreurs notées entre parenthèses dans le **tableau 6.6** comprennent les erreurs statistiques (estimées) et la déviation standard des différents paramètres déterminés à partir des ajustements.

TAB. 6.6. Paramètres spectraux obtenus par ajustement des spectres expérimentaux à l'aide du HTP en analyse multi-spectre : le coefficient d'élargissement γ_0 , la dépendance en vitesse de l'élargissement collisionnel γ_2 et du déplacement collisionnel δ_2 , la corrélation entre les changements de vitesse et du déphasage η . La valeur de la fréquence des collisions provoquant un changement de vitesse ν_{VC} est fixée à la valeur théorique déduite du coefficient de diffusion. La position des raies a été prise dans HITRAN [HITRAN 2012].

Raie	Position (cm ⁻¹)	γ_0 (cm ⁻¹ atm ⁻¹)	γ_2 (cm ⁻¹ atm ⁻¹)	δ_2 (cm ⁻¹ atm ⁻¹)	ν_{VC}/P (cm ⁻¹ atm ⁻¹)	η
R(10)	6236,036992	0,1108(4)	0,0187(11)	-0,0010(3)	0,02614	0,295(60)
R(12)	6237,421424	0,1069(4)	0,0165(9)	0,0003(1)	0,02614	0,273(54)
R(20)	6242,672190	0,1004(4)	0,0159(10)	0,0007(1)	0,02614	0,273(54)
P(38)	6313,002599	0,0866(3)	0,0145(8)	-0,0006(1)	0,02614	0,423(84)

6.3. Conclusion

Dix transitions de CO₂ pur ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre à diode laser accordable près de 1,6 μ m. Ces raies ont pu être analysées par trois profils en utilisant une procédure d'ajustement spectre-par-spectre. Une comparaison entre les mesures effectuées dans cette étude et des études précédentes mesurées à l'aide d'un spectromètre FTS montre un bon accord. Les résultats obtenus ont confirmé le fait que le profil de Voigt n'était pas

suffisamment précis pour répondre aux nouvelles exigences de précision sur les paramètres spectroscopiques (0,3% pour le CO₂) [Miller 2007]. De plus, nous avons pu montrer que la procédure d'analyse spectre-par-spectre n'était pas appropriée dans le cadre de cette analyse. Une procédure d'ajustement multi-spectre a donc été utilisée ensuite.

La procédure d'analyse multi-spectre nous a permis d'étudier quatre transitions du CO₂ pur en utilisant le profil HTP récemment recommandé par l'IUPAC. Les résultats ont montré que le profil de Voigt conduit à des écarts importants par rapport au profil mesuré, et provoque des erreurs élevées sur l'intensité des raies mesurées. Pour les transitions considérées, les effets de dépendance en vitesse semblent être le mécanisme de rétrécissement dominant. L'analyse multi-spectre et la gamme de pression utilisée ont permis de montrer que les deux effets de rétrécissement doivent être pris en compte simultanément pour décrire précisément les spectres mesurés. De plus, prendre en compte la corrélation entre les deux effets est nécessaire pour obtenir une valeur physique de la fréquence des collisions changeant la vitesse v_{VC} . Enfin, le modèle HTP conduit au meilleur accord avec les spectres mesurés. Il est par conséquent le plus approprié pour décrire les profils des raies considérées dans le cadre de cette thèse.

Chapitre 7

Comparaison des simulations de dynamique moléculaire et des mesures expérimentales

Les résultats obtenus par la comparaison des simulations de dynamique moléculaire aux mesures effectuées pour les systèmes $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ et $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ dans la région spectrale située à $1,6 \mu\text{m}$ seront présentés dans ce chapitre. Pour cette étude, la branche P de la bande $(30012) \leftarrow (00001)$ centrée à $1,57 \mu\text{m}$ et la branche R de la bande $(30013) \leftarrow (00001)$ centrée à $1,61 \mu\text{m}$ ont été considérées. Dans un premier temps, nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire que nous avons ensuite comparées à nos mesures de CO_2 pur. Pour cela, nous nous sommes intéressés à dix transitions de CO_2 pur (1 dans la branche P et 9 dans la branche R) sur une large gamme de pression mesurée. Les résultats de cette analyse seront présentés dans la **partie 7.1**. Ensuite, nous avons cherché à déterminer l'influence du rapport de mélange sur les effets non-Voigt du profil spectral de CO_2 dilué dans N_2 . Pour cela, nous avons réalisé des mesures avec des rapports de mélange variables de CO_2 pour différentes raies. Nous avons aussi effectué des simulations de dynamique moléculaire pour différents rapports de mélange. Les résultats de ces calculs *ab initio* seront présentés dans la **partie 7.2** et comparés aux résultats expérimentaux.

7.1. CO_2 pur : Simulation de dynamique moléculaire et comparaison aux mesures expérimentales

Tout d'abord, nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire en utilisant trois potentiels différents : celui de Murthy [Murthy 1983] qui sera appelé PES1 par la suite, celui de Bock [Bock 2000], nommé PES2, et enfin celui de Bukowski [Bukowski 1999], appelé PES3. Ces trois potentiels ont été décrits dans le **chapitre 4**. Ces simulations nous ont permis de calculer des spectres de CO_2 pur (voir **partie 4.2**). En parallèle, nous avons mesuré 302 spectres des dix transitions considérées, à l'aide du système de diode laser accordable décrit dans le **chapitre 3**. Des spectres mesurés par un système cw-CRDS (continuous wave Cavity Ring Down Spectrometer) [Lu 2013] dans la bande $(10052) \leftarrow (00001)$ ont aussi été pris en compte dans la comparaison.

La CRDS est reconnue comme étant une méthode très puissante pour la mesure très précise des paramètres spectroscopiques [Gao 2010]. Les spectres CRDS peuvent avoir des rapports S/B très élevés ($>10^4$ voire mieux). Son principe repose sur la mesure du temps de

déclin (« Ring Down ») du signal lumineux issu d'un laser sortant d'une cavité optique de très haute finesse (miroirs avec des coefficients de réflexion $R > 99,9\%$). Une telle cavité permet de réaliser des trajets optiques très longs (de l'ordre de quelques kilomètres). Par conséquence, on peut détecter des espèces gazeuses à très faible concentration ou bien des raies de très faibles intensités. On peut obtenir directement un spectre d'absorption en balayant en longueur d'onde le laser d'entrée, et en déterminant le coefficient d'absorption à partir des mesures du temps de déclin avec et sans espèces absorbantes [Romanini 1997, Scherer 1997, Berden 2000]. Plus d'informations sur cette technique peuvent être trouvées dans des monographies [Bush 1999, Van Zee 2002] ou articles [Brown 2003, Ball 2003, Paldus 2005, Mazurenka 2005].

La comparaison directe des spectres mesurés par ces deux méthodes (diode laser et CRDS) aux spectres simulés à l'aide de la CMDS étant difficile, tous ces spectres ont été ajustés par un VP afin de comparer les paramètres ajustés ainsi que les résidus obtenus.

7.1.1. Résultats sur les coefficients de diffusion

Suivre l'évolution des coefficients de diffusion en fonction de la température d'étude va nous permettre de vérifier la validité des calculs CMDS. La fonction d'auto-corrélation de la vitesse permet d'étudier les processus dynamiques dans un système moléculaire. Au moment initial, nous stockons les trois composantes de la vitesse $\vec{v}_A(0)$ de chaque molécule. À l'instant t dans la simulation, la vitesse de chaque molécule est $\vec{v}_A(t)$. Nous pouvons donc calculer la fonction d'auto-corrélation de la vitesse $\Phi_{\vec{v}}(t)$ à l'instant t selon :

$$\Phi_{\vec{v}}(t) = \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{A=1}^N \vec{v}_A(t) \cdot \vec{v}_A(0) \quad (7.1)$$

où N est le nombre total de molécule dans le système. En mécanique statistique, on dit que la vitesse des molécules est décorrélée avec le temps ou que les molécules « oublient » leur vitesse initiale. Selon la statistique de Boltzmann :

$$\Phi_{\vec{v}}(t = 0) = \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \tilde{v}^2 \quad \text{et} \quad \Phi_{\vec{v}}(t = \infty) = 0 \quad (7.2)$$

où $\tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ est la vitesse la plus probable de la molécule active. On peut donc écrire cette fonction d'auto-corrélation de la vitesse avec l'expression analytique suivante [Tran 2009] :

$$\Phi_{\vec{v}}(t) = \frac{3}{2} \tilde{v}^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\vec{v}}}\right) \quad (7.3)$$

où $\tau_{\vec{v}}$ est le temps de relaxation (ou constante de temps) caractérisant l'évolution de la fonctions d'auto-corrélation $\Phi_{\vec{v}}(t)$. Notons que le coefficient de diffusion de masse est défini comme [Kubo 1957, Green 1952] :

$$D = \frac{\tau_{\vec{v}} k_B T}{m} \quad (7.4)$$

où k_B , T et m sont respectivement la constante de Boltzmann, la température et la masse de la molécule. La constante de temps $\tau_{\vec{v}}$ est obtenue en effectuant un ajustement par une fonction exponentielle de la fonction auto-corrélation comme le montre l'exemple de la **figure 7.1.** Nous avons ensuite déduit le coefficient de diffusion de masse D à l'aide de cette valeur et en utilisant l'équation (7.4). La valeur de D ainsi obtenue est comparée avec des mesures.

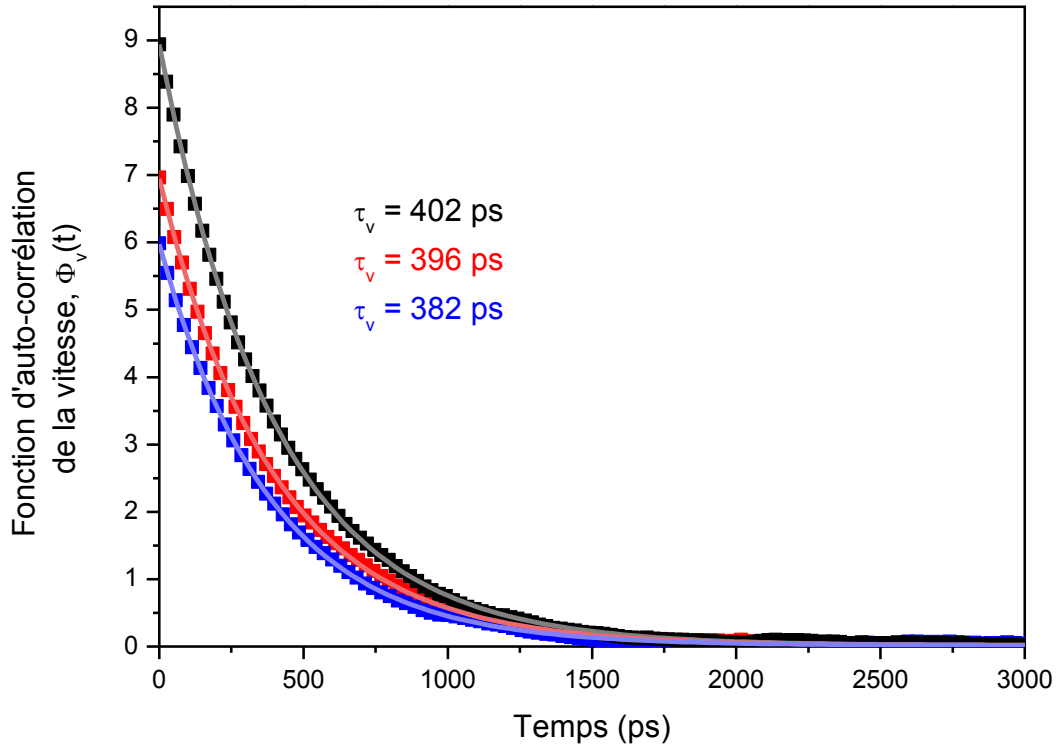


FIG. 7.1. Exemples de fonction d'auto-corrélation de la vitesse calculée à partir du potentiel PES3 [Bukowski 1999] à 190 K (en noir), 296 K (en rouge) et 400 K (en bleu) et pour 1 amagat². Les ajustements par les lois exponentielles sont représentés par les lignes.

² Le nombre de molécules par unité de volume à 1013,25 hPa et 273,15 K.

La **figure 7.2.** [Larcher 2014] représente les coefficients de diffusion ainsi obtenus. Sur cette figure, on peut remarquer un très bon accord entre les simulations et les valeurs mesurées prises dans la littérature. Ceci donne alors une première validation de nos simulations de dynamique moléculaire. De plus, on remarque aussi que les coefficients de diffusion calculés par les trois potentiels différents sont très proches (différence de 4% au maximum). Cela confirme que la partie isotopique des interactions intermoléculaires est plus importante dans la diffusion des gaz polyatomiques [Larcher 2014].

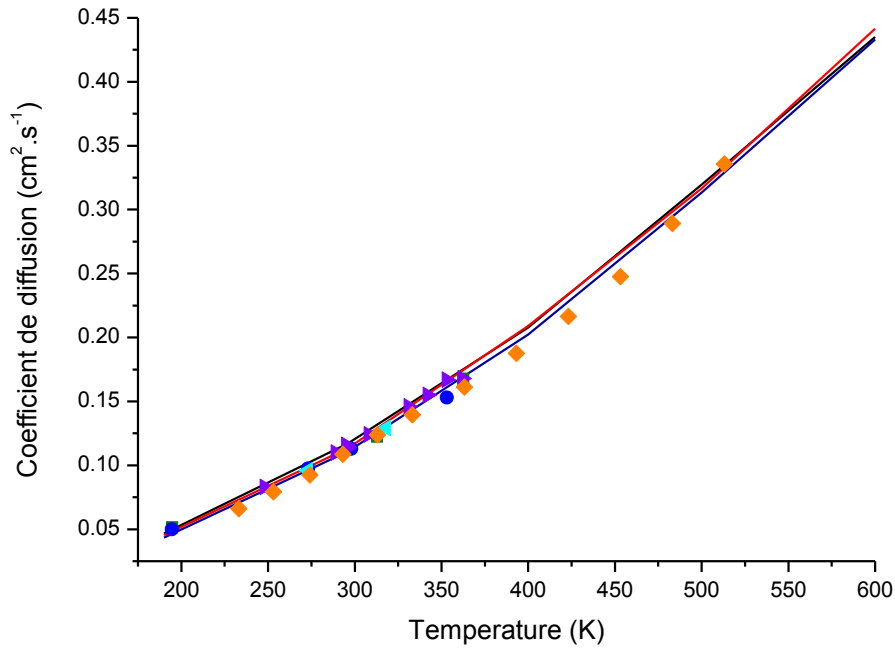


FIG. 7.2. Coefficient de diffusion du CO_2 à 1 atm en fonction de la température calculé par la CMDS en utilisant le PES1 [Murthy 1983] (ligne noire), PES2 [Bock 2000] (ligne rouge) et PES3 [Bukowski 1999] (ligne bleue). Les points sont les résultats des mesures des Réfs. [Amdur 1952] (carrés verts), [Winn 1950] (ronds bleus), [Winter 1950] (triangles cyan), [Wendt 1962] (triangles violets) et [Schäfer 1963] (losanges orange).

7.1.2. Les coefficients d'auto-élargissement

Les spectres d'absorption théoriques que nous avons utilisés dans cette analyse ont été directement obtenus par transformée de Laplace-Fourier de la fonction d'auto-corrélation du dipôle (voir **Eq. (4.29)** et **partie 4.2.1**). Cette méthode a été détaillée dans la Réf. [Hartmann 2013a] et dans le **Chapitre 4**. A partir des spectres calculés à la plus faible valeur de la largeur Doppler ($9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), nous avons déterminé les coefficients d'auto-élargissement de chaque raie. Pour cela, nous avons ajusté les spectres calculés à l'aide du VP, la largeur Doppler étant fixe. En effet, pour cette largeur Doppler, l'élargissement des

raies est principalement dû aux effets de collisions et l'effet de rétrécissement Dicke peut être négligé. C'est donc pour ces spectres que l'erreur commise par le profil de Voigt sur les effets de rétrécissement sera la moins élevée. La **figure 7.3.** représente une comparaison des valeurs des coefficients d'auto-élargissement obtenus pour les trois potentiels utilisés avec les valeurs expérimentales des Réfs. *[Toth 2006]* et *[Predoi-Cross 2007]*. Dans ces deux références, les coefficients d'auto-élargissement sont obtenus par ajustements des spectres mesurés avec le VP. Les valeurs obtenues pour nos mesures par diode laser accordable sont aussi reportées sur cette figure. Afin de déterminer les coefficients d'auto-élargissement pour les dix raies que nous avons mesurées, nous avons utilisé la même méthode que celle décrite dans la **partie 6.1.1** (cf **FIG. 6.2.**). Pour les calculs de dynamique moléculaire, les valeurs obtenues par le PES2 *[Bock 2000]* et le PES3 *[Bukowski 1999]* sont très proches. Elles sont toutes les deux inférieures aux valeurs obtenues par le PES1 *[Murthy 1983]*, la différence maximale est autour de 5%. On peut remarquer que ces deux potentiels donnent un meilleur accord avec les mesures expérimentales que le potentiel de Murthy *[Murthy 1983]*. En effet, ce dernier potentiel est un potentiel empirique et n'est pas assez précis pour décrire convenablement les interactions entre les molécules de CO₂ responsables de l'élargissement de la raie. Contrairement aux coefficients de diffusion (cf. **FIG. 7.2.**), les coefficients d'élargissement sont donc plus sensibles au potentiel intermoléculaire. Malgré tout, des différences (moins de 4%) subsistent entre les mesures expérimentales et les deux autres potentiels. Ceci est probablement dû au traitement classique de la rotation des molécules dans les calculs CMDS ainsi qu'à la précision des potentiels intermoléculaires utilisés dans le calcul. De plus, les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées à 0,2 atm alors que les mesures ont été faites avec des pressions allant jusqu'à 1 atm. Ainsi, pour les mesures, les effets de mélange entre raies ne peuvent pas être négligés pour certaines pressions.

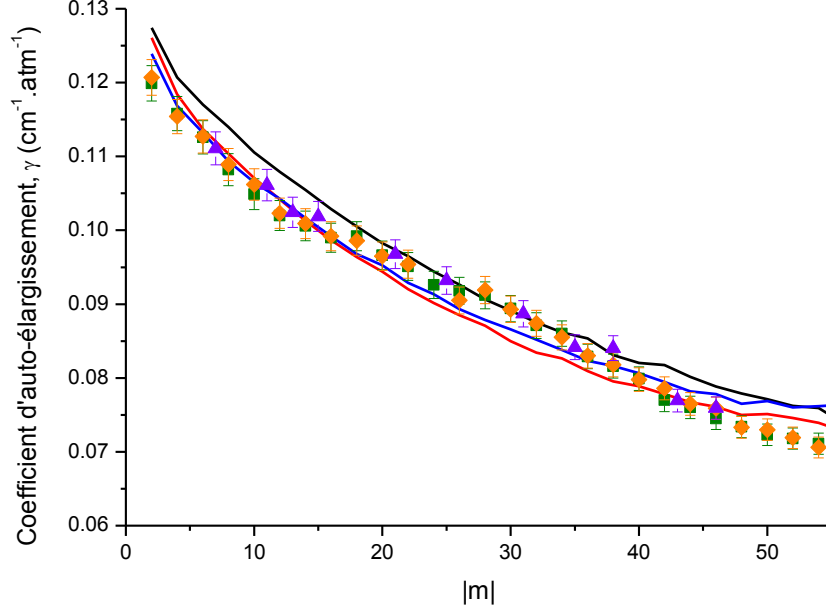


FIG. 7.3. Coefficient d'auto-élargissement du CO₂ en fonction de $|m|$. Les lignes noire, rouge et bleue représentent les valeurs obtenues pour les simulations avec le PES1 [Murthy 1983], PES2 [Bock 2000] et PES3 [Bukowski 1999] respectivement. Les résultats de la Réf. [Predoi-Cross 2007] sont représentés par les carrés verts et ceux de la Réf. [Toth 2006] par les losanges oranges. Nos mesures ont été reportées à l'aide des triangles violets. Une barre d'erreur de $\pm 2\%$ a été ajoutée à ces valeurs.

7.1.3. Les effets non-Voigt sur le profil spectral

Afin de comparer les spectres mesurés et les spectres calculés par CMDS, un ajustement par le VP de tous ces spectres a été effectué suivant l'exemple détaillé dans la Réf. [Hartmann 2013a]. Nous avons alors considéré la dépendance en pression de la largeur lorentzienne ajustée ainsi que des résidus des ajustements afin de quantifier les effets non-Voigt. Lors de l'ajustement par le VP, la largeur lorentzienne, la position de la raie ainsi que l'intensité intégrée ont été ajustées alors que la largeur Doppler a été fixée à sa valeur théorique, calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Gamma_D = \frac{\sigma_0}{c} \tilde{v} \sqrt{\ln(2)} \quad (7.5)$$

avec σ_0 la position de la raie, $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ la célérité de la lumière et $\tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ la vitesse la plus probable de la molécule (m la masse de la molécule en kg, T la température du milieu en Kelvin).

Dans cette partie, nous avons choisi de comparer les mesures uniquement avec le potentiel de Bukowski [Bukowski 1999], la comparaison entre des résultats obtenus avec les trois potentiels sera présentée à la fin de ce chapitre. Sur la **figure 7.4.** sont représentés deux exemples de la comparaison entre les spectres calculés et mesurés pour différentes pressions, représentées par différentes valeurs de Γ_L/Γ_D , pour les raies R(6) et R(20). L'échelle du nombre d'onde relative a été normalisée par la largeur de Voigt correspondante Γ_V , estimée grâce à l'équation suivante [Olivero 1977] :

$$\Gamma_V = 0,5346 \times \Gamma_L + \sqrt{0,2166 \times \Gamma_L^2 + \Gamma_D^2} \quad (7.6)$$

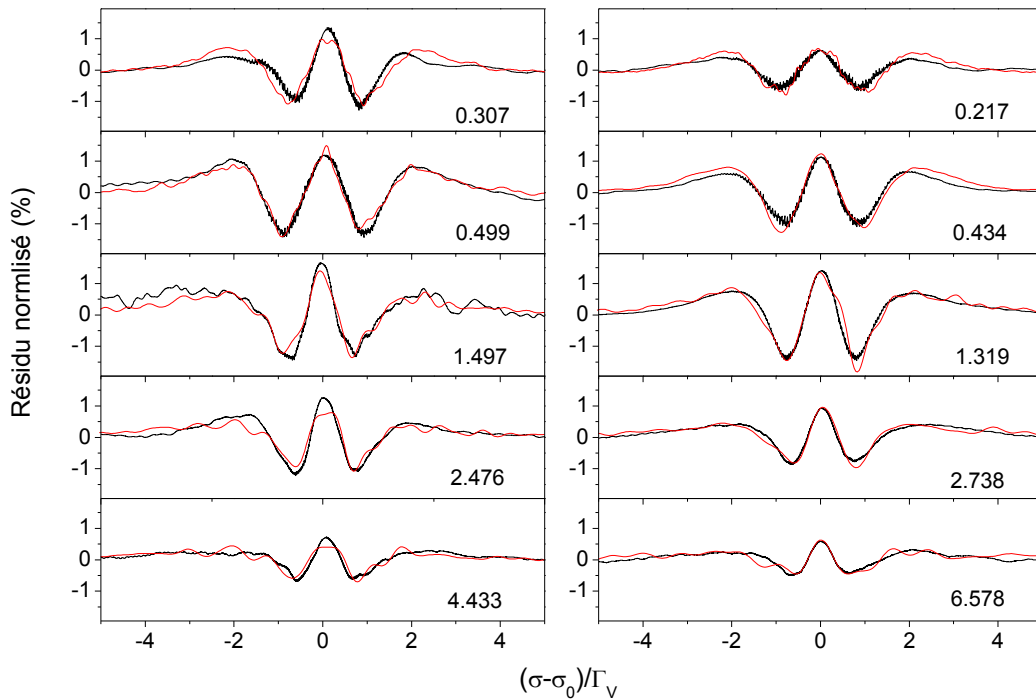


FIG. 7.4. Résidu normalisé au pic d'absorption obtenu par ajustement avec le VP des spectres expérimentaux (en noir) et des spectres calculés (en rouge) en utilisant le PES3 [Bukowski 1999]. A gauche sont représentés les résultats obtenus pour la raie R(6) et à droite ceux de la raie R(20). Chaque graphe a été tracé pour une valeur de Γ_L/Γ_D , notée en bas de chaque graphe.

En effet, on peut observer sur cette figure un très bon accord sur les résidus des ajustements aussi bien au niveau de la forme des résidus que de l'amplitude de ceux-ci. Un bruit résiduel sur les spectres calculés par CMDS peut être observé. Ce bruit est dû au nombre limité de molécules prises en compte dans notre calcul. En effet, comme nous l'avons expliqué dans le **chapitre 4**, seul un nombre limité de molécules peut être pris en compte dans

les simulations. Ceci mène par conséquent aux bruits sur les spectres comme expliqué dans la Réf. [Hartmann 2013a].

Lors du passage d'un régime Doppler à un régime collisionnel, les effets non-Voigt évoluent. Cette évolution peut être observée suivant deux paramètres. Le premier est l'amplitude du résidu normalisée par le pic d'absorption de la raie. Ce paramètre, noté W , est calculé selon l'équation :

$$W = \frac{A_{Wmax} - A_{Wmin}}{\tau_{max}} = \frac{A_W}{\tau_{max}} \quad (7.7)$$

A_W et τ_{max} représentent alors l'amplitude du W et l'absorbance maximale de la raie comme le montre la **figure 7.5**.

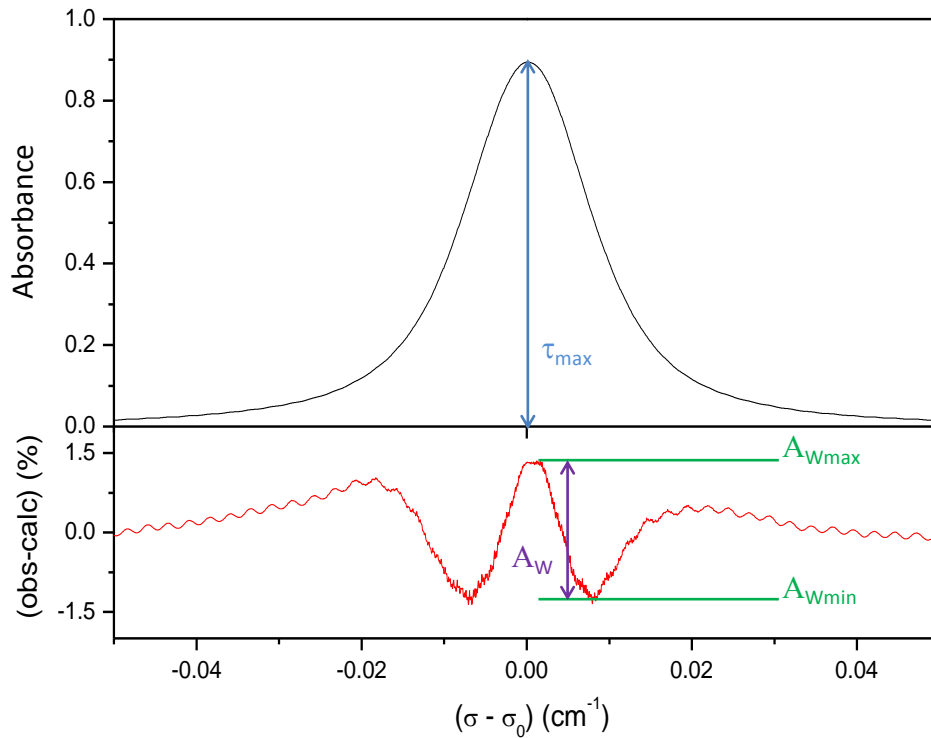


FIG. 7.5. Exemple de résidu normalisé pour la raie R(6) à 0,053 atm.

Les valeurs ainsi obtenues ont alors été reportées sur la **figure 7.6** pour toutes les raies étudiées en fonction du rapport Γ_L/Γ_D . Sur cette figure, on peut voir que, pour toutes les raies considérées, W commence par augmenter en même temps que Γ_L/Γ_D . Dans cette partie de la courbe, Γ_L/Γ_D est petit et c'est donc l'effet Doppler qui domine ($\Gamma_D > \Gamma_L$). On arrive alors à un maximum Dicke (autour de 3%) lorsque Γ_D et Γ_L sont comparables ($\Gamma_L/\Gamma_D \cong 1$). Après ceci,

W diminue jusqu'à devenir constant lorsque Γ_L/Γ_D devient grand. On est alors dans le régime collisionnel ($\Gamma_D < \Gamma_L$).

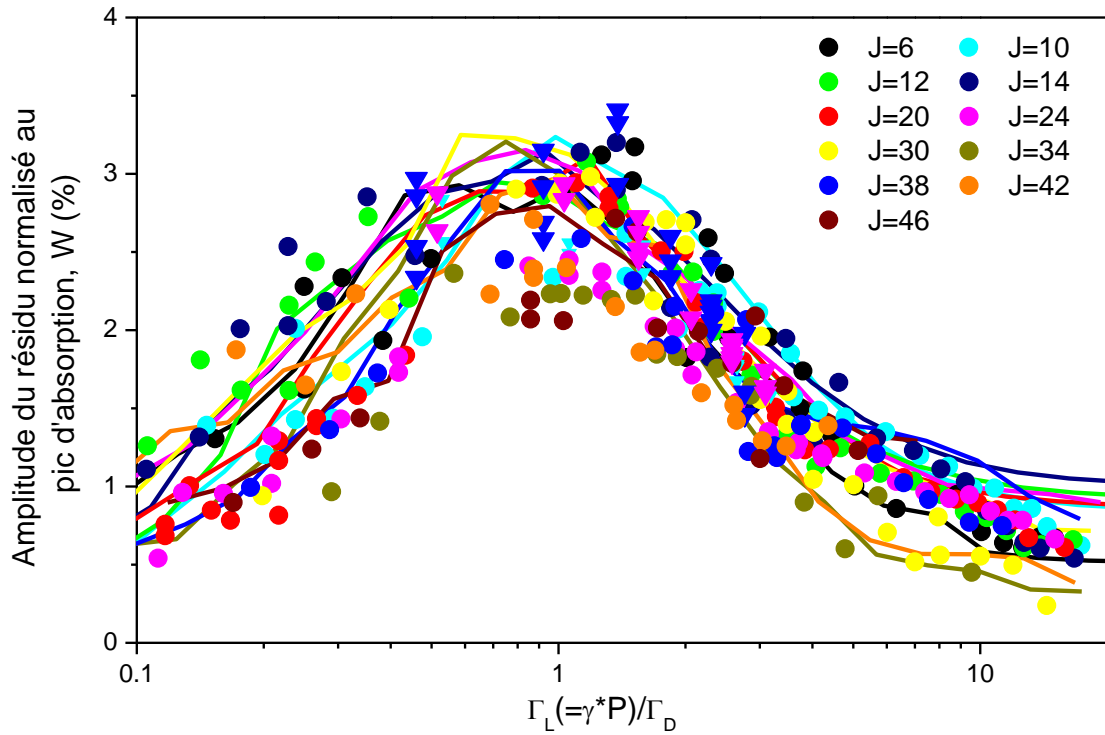


FIG. 7.6. Amplitude normalisée des résidus des ajustements par le VP des spectres mesurés (points) et calculés (lignes) en fonction du rapport Γ_L/Γ_D . Les \bullet sont les résultats obtenus par nos mesures dans la région de 1,6 μm et les \blacktriangledown sont ceux obtenus pour les mesures CRDS dans la région de 0,8 μm [Larcher 2014].

Cette dépendance de l'amplitude du W a déjà été observée dans d'autres études sur le CO_2 [Hartmann 2013a] mais aussi pour d'autres systèmes moléculaires comme $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ [Tran 2007, Ngo 2012a, Ngo 2012b, Tran 2013a] ou encore $\text{O}_2 - \text{O}_2$ [Hartmann 2013b, Lamouroux 2014]. Elle peut être expliquée par les contributions relatives des différents effets non-Voigt (dépendance en vitesse de la largeur et du déplacement collisionnel et changement de vitesse dû aux collisions) sur le profil de raie dans les différents régimes de pression comme il a été montré pour H_2O dans la Réf. [Tran 2013a]. La figure 7.6. montre aussi un bon accord entre les valeurs déduites des spectres calculés par CMDS et celles déduites des mesures. De plus, nous n'observons pas de dépendance en J sur cette figure. Cela signifie qu'aucune dépendance de W en fonction de la raie étudiée ne peut être mise en avant en raison des incertitudes expérimentales et du bruit numérique de nos calculs de CMDS. De plus, quand Γ_L/Γ_D devient faible ou élevé, la valeur de W devient petite et est particulièrement

sensible aux bruits expérimentaux et numériques. On observe alors que dans ces régions, les valeurs de W déterminées pour les spectres calculés et mesurés ont une incertitude de l'ordre de $\pm 0,5\%$.

Nous allons maintenant nous intéresser à la dépendance en pression (ou au rapport Γ_L/Γ_D) des coefficients d'auto-élargissement. Sur la **figure 7.7**, nous avons choisi de représenter des exemples de coefficient d'auto-élargissement ($\gamma = \Gamma_L/P$, avec P la pression de CO_2) obtenu par ajustement par le VP des spectres calculés par CMDs et des spectres mesurés pour trois valeurs de nombre quantique de rotation : $J = 6$, $J = 20$ et $J = 38$. Les valeurs déduites des mesures de CRDS pour la bande $(10052) \leftarrow (00001)$ et celles déduites des mesures faites par tECDL dans les bandes $(30012) \leftarrow (00001)$ et $(30013) \leftarrow (00001)$ sont tracées sur cette figure. On remarque alors des résultats similaires pour ces deux types de mesures. Ceci prouve alors que la dépendance vibrationnelle du coefficient d'auto-élargissement est faible pour le CO_2 pur dans la gamme de nombre quantique étudié ici ($J \leq 50$) [Gamache 2013].

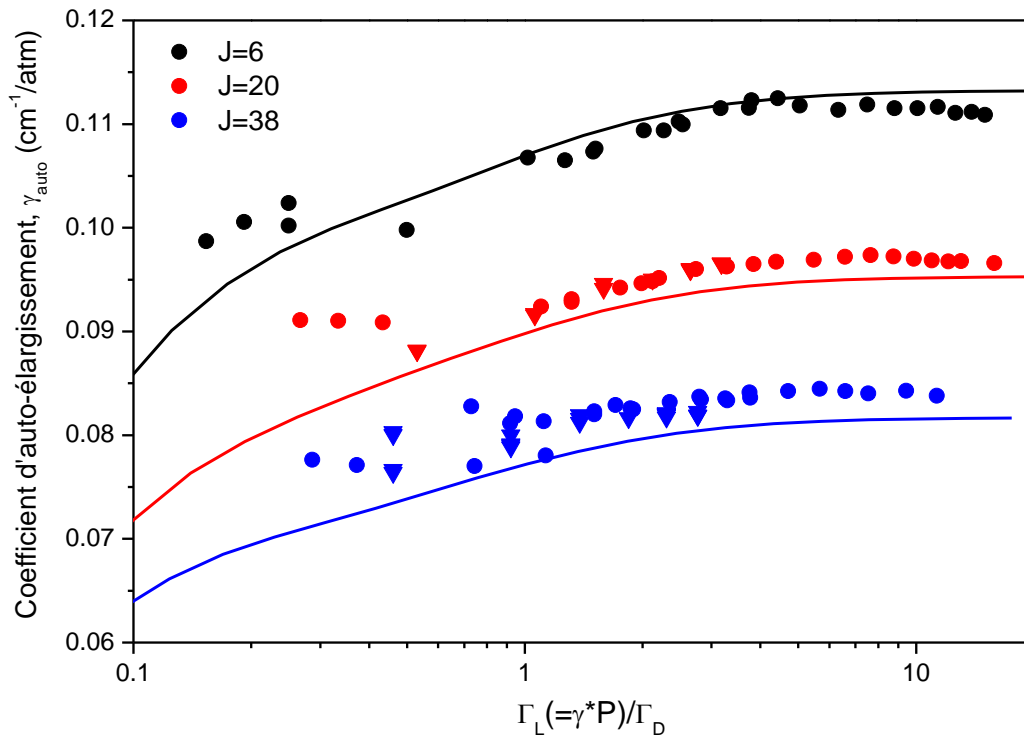


FIG. 7.7. Coefficient d'auto-élargissement obtenu par les ajustements par le VP des spectres observés (points) et calculés (lignes) en fonction du rapport Γ_L/Γ_D . Les \bullet sont les résultats obtenus par nos mesures dans la région de $1,6 \mu\text{m}$ et les \blacktriangledown sont ceux obtenus pour les mesures CRDS dans la région de $0,8 \mu\text{m}$ [Larcher 2014].

Comme cela a déjà été observé précédemment [Tran 2007, Ngo 2012a, Ngo 2012b, Hartmann 2013a, Hartmann 2013b, Tran 2013a, Lamouroux 2014], les coefficients d'auto-élargissement augmentent avec le rapport Γ_L/Γ_D . Pour les valeurs élevées de Γ_L/Γ_D , γ devient constant. Ceci est dû au fait que dans ce régime (régime collisionnel), le seul effet « non-Voigt » participant à la déformation du profil de raie est la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels. La **figure 7.7.** montre aussi que les simulations de CMDS reproduisent correctement les valeurs déduites des mesures pour toutes les raies considérées sur la gamme de pression (et donc de rapport Γ_L/Γ_D) présentée ici. Des différences subsistent pour les valeurs de Γ_L/Γ_D les plus faibles, où la contribution de la largeur de Lorentzienne Γ_L devient faible provoquant ainsi une erreur importante sur la détermination de Γ_L . Pour avoir une détermination précise de cette valeur lorsque Γ_L/Γ_D est faible, c'est-à-dire à faible pression, une plus haute précision expérimentale ainsi que sur la mesure de la température et de la pression est nécessaire. Tout comme pour les valeurs de W , nous avons reporté sur la **figure 7.8.** les coefficients d'auto-élargissement normalisés à leur valeur maximale de toutes les raies étudiées. Aucune dépendance rotationnelle ne peut être déterminée là encore. Nous avons donc la même conclusion qu'avait obtenue Lamouroux *et al.* [Lamouroux 2014] pour la molécule de dioxygène (O_2).

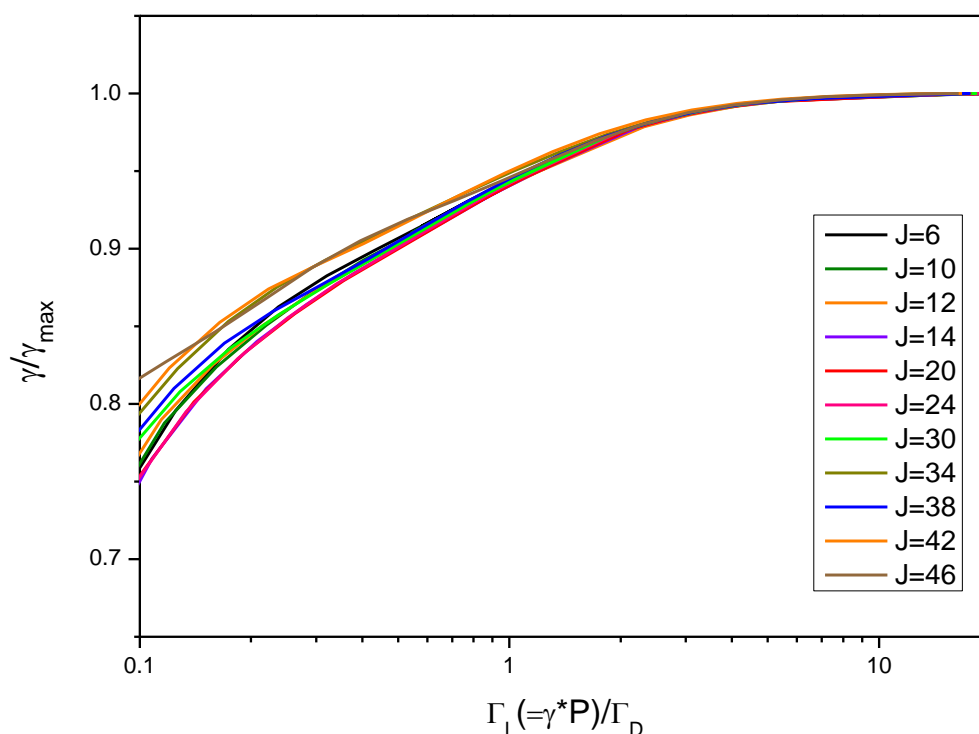


FIG 7.8. Coefficient d'auto-élargissement obtenu par ajustement par le VP des spectres calculés par CMDS à l'aide du PES3 [Bukowski 1999] pour toutes les raies étudiées.

En dernier lieu, nous nous sommes intéressés à l'influence des potentiels utilisés sur l'évolution de ces deux paramètres en fonction de Γ_L/Γ_D . La **figure 7.9.** représente le coefficient d'auto-élargissement normalisé par son maximum et la valeur du W déduit des simulations de dynamique moléculaire des trois potentiels pour la raie P(10).

Alors que les coefficients d'auto-élargissement calculés dépendent du potentiel utilisé (cf. **FIG. 7.3.**), on remarque sur cette figure que le potentiel n'a aucune influence sur l'évolution relative de γ et de l'amplitude du W avec la variation de Γ_L/Γ_D . Dans les deux cas (**FIG. 7.9.a** et **FIG. 7.9.b**), les trois potentiels donnent des résultats très semblables. Ces résultats sont en opposition avec ceux trouvés lors des précédentes études dans l'IR lointain sur une bande d'absorption induite par collision. Dans ces études [Kouzov 2009, Hartmann 2011], ces trois mêmes potentiels avaient alors donné des résultats très différents.

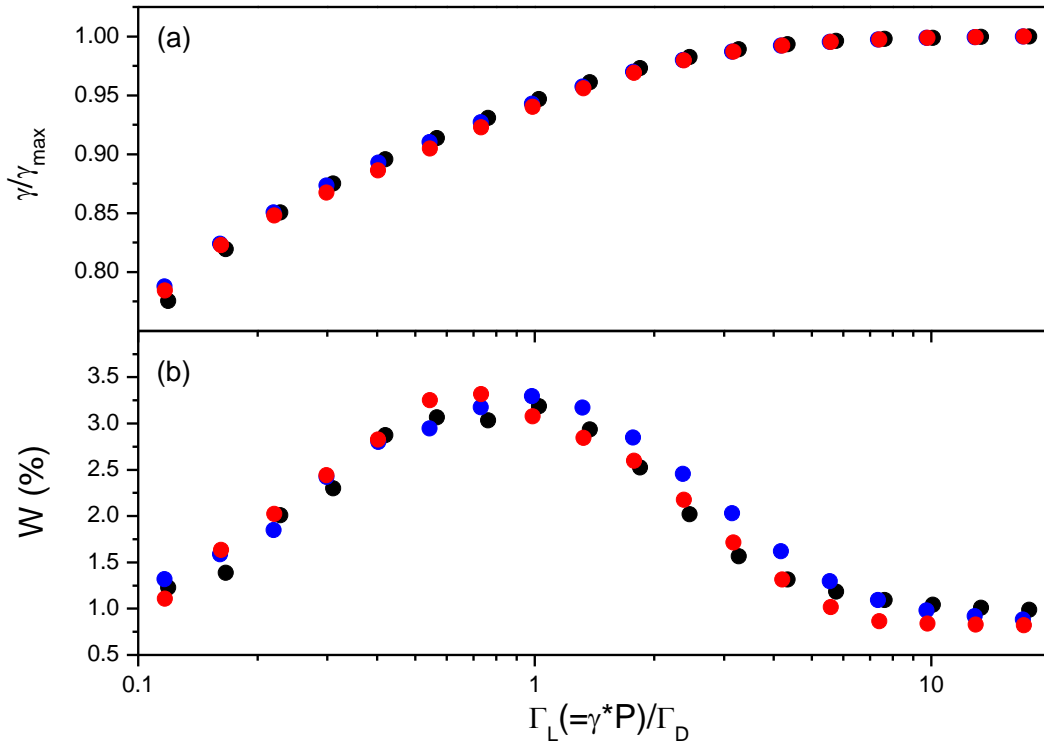


FIG. 7.9. Comparaison des différents potentiels utilisés pour les coefficients d'auto-élargissement normalisés à leur valeur maximale et les résidus normalisés au pic d'absorption, W, en fonction de Γ_L/Γ_D pour la raie P(10). En noir est représenté le résultat obtenu avec le potentiel PES1 [Murthy 1983], en rouge PES2 [Bock 2000] et en bleu PES3 [Bukowski 1999].

7.1.4. Conclusion

Des profils de raie de CO₂ pur calculés à partir des simulations de dynamique moléculaire ont été comparés avec succès aux profils mesurés pour différentes raies ro-vibrationnelles correspondant à une large gamme de nombre quantique de rotation. Les résultats ont montrés que les effets non-Voigt responsables de la déformation du profil de raie de CO₂ sont indépendants de la raie considérée en vue des erreurs expérimentales et des incertitudes de calculs prises en compte ici.

Notre étude, ainsi que les précédentes pour quelques raies de CO₂ [Hartmann 2013a] ou pour O₂ [Hartmann 2013b, Lamouroux 2014], confirment que la CMDS est un outil puissant pour la prédiction *ab initio* des profils de raie pour des molécules linéaires. Ils peuvent donc être utilisés comme point de référence pour tester différentes approches semi-empiriques largement utilisées pour l'ajustement de spectres mesurés ([Ngo 2013a] et références citées dans ce papier). De plus, des détails sur les différents mécanismes intervenant dans la déformation du profil de raie peuvent être obtenus par la CMDS comme les changements de vitesse induits par collision, la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels (largeur et déplacement) ou encore la corrélation entre ces différents paramètres.

7.2. CO₂ – N₂ : Influence du rapport de mélange et comparaison aux mesures expérimentales

Dans cette partie, nous allons chercher à étudier l'influence du rapport de mélange CO₂ – N₂ sur le profil spectral de CO₂ dilué dans N₂ et comparer des mesures expérimentales à des spectres calculés par CMDS pour différents rapports de mélange.

Dans un premier temps, nous avons effectué des mesures à l'aide du dispositif tECDL disponible au LISA. Les différentes mesures effectuées ont été répertoriées dans le **tableau 3.7**. Au totale, 122 spectres ont été enregistrés sur les quatre transitions mesurées. Nous avons ensuite effectué des simulations de dynamique moléculaire pour trois différents rapports de mélange. Dans la partie précédente, nous avons vu que, pour CO₂ pur, le potentiel n'avait pas d'influence sur l'évolution relative des effets non-Voigt en fonction du rapport Γ_L/Γ_D . Ainsi, dans cette partie, nous avons choisi d'utiliser le potentiel le plus simple, c'est-à-dire le potentiel PES1 [Murthy 1983] pour modéliser les interactions CO₂ – CO₂. Les interactions CO₂ – N₂ et N₂ – N₂ seront quant-à elles décrites par les potentiels de type Lennard-Jones [Bouanich 1992] décrits dans le **chapitre 4**. L'interaction coulombienne a aussi été prise en compte dans ces potentiels. Etant simples, ces potentiels nous permettent de gagner un temps

considérable sur nos calculs. Nous avons alors effectué des simulations à 100% de CO₂, 50% de CO₂ dans N₂ et CO₂ infiniment dilué dans N₂.

Tous les spectres (mesurés et calculés) ont ensuite été ajustés par le VP et nous avons comparés les résultats obtenus.

7.2.1. Les coefficients d'élargissement du CO₂ perturbé par N₂

Les valeurs des coefficients d'élargissement total γ_{tot} de chaque raie ont été déterminées à partir des spectres calculés à la plus faible valeur de largeur Doppler (10^{-5} cm⁻¹). Les spectres ont été ajustés à l'aide du VP, la largeur Doppler étant fixe. Afin de déterminer la valeur du coefficient d'élargissement du CO₂ par N₂ pour chaque rapport de mélange, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$\gamma_{tot} = x_{CO_2} \cdot \gamma_{self} + (1 - x_{CO_2}) \cdot \gamma_{N_2} \quad (7.9)$$

avec γ_{tot} le coefficient d'élargissement de la raie, γ_{self} le coefficient d'auto-élargissement du CO₂, γ_{N_2} le coefficient d'élargissement du CO₂ par N₂ et x_{CO_2} le rapport de mélange du CO₂.

La **figure 7.10.** représente une comparaison entre les valeurs des coefficients d'élargissement du CO₂ perturbé par N₂ obtenues pour les deux rapports de mélange utilisés avec les valeurs expérimentales obtenues par les Réfs. [\[Li 2008b\]](#), [\[Hikida 2006\]](#) et [\[Devi 2003\]](#). Dans toutes ces références, le VP est aussi utilisé. Nous avons reporté sur cette figure les valeurs obtenues pour nos mesures. Les coefficients d'élargissement de chaque raie ont alors été obtenus par la méthode décrite dans la **partie 7.1.2.** et les coefficients d'élargissement du CO₂ par N₂ à l'aide de **l'équation (7.9)** appliquée à chaque rapport de mélange (cf. **TAB. 3.7.**). Cette figure montre un bon accord entre les valeurs obtenues par les CMDS et nos mesures ainsi que celles de [\[Devi 2003\]](#). Les résultats obtenus par [\[Hikida 2006\]](#) et [\[Li 2008b\]](#) sont aussi en accord avec les simulations avec une différence maximale autour de 7% pour des nombres quantiques de rotation entre 10 et 20. Les mesures de [\[Devi 2003\]](#) ont été faites dans la bande (00011) ← (00001) (région proche de 4,3 µm) et nos mesures dans la région proche de 1,6 µm. Ces résultats obtenus dans deux domaines spectraux différents montrent un bon accord entre eux. Ceci confirme ceux déjà observés pour CO₂ pur [\[Larcher 2014\]](#) et pour d'autres systèmes moléculaires (CO₂ perturbé par O₂, N₂ ou air) [\[Gamache 2013\]](#) où aucune dépendance vibrationnelle n'a pu être mise en évidence.

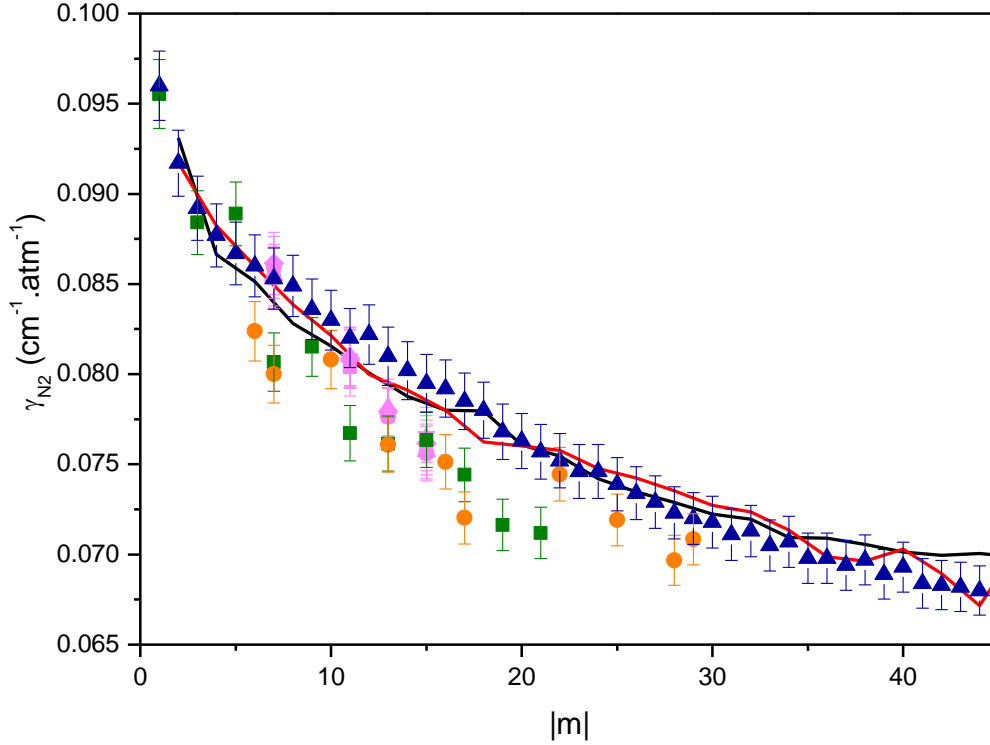


FIG. 7.10. Coefficient d'élargissement par N_2 de CO_2 en fonction de $|m|$. Les lignes rouge et noire représentent les valeurs obtenues par les simulations de dynamique moléculaire avec un rapport de mélange de 50% et CO_2 infiniment dilué dans N_2 respectivement. Les points roses sont les valeurs obtenues pour nos spectres expérimentaux ajustés par le VP. Les valeurs expérimentales obtenues par [Li 2008b] pour la bande $(30012) \leftarrow (00001)$ sont représentées par les carrés verts, celles de [Hikida 2006] pour la bande $(30013) \leftarrow (00001)$ sont représentées par les cercles oranges et enfin, les triangles bleus correspondent aux résultats obtenus par [Devi 2003] pour la bande $(00011) \leftarrow (00001)$.

Sur la **figure 7.10.**, nous pouvons voir un bon accord entre les résultats obtenus pour les deux rapports de mélange avec la CMDS avec une différence maximale de l'ordre de 2%. Dans la suite de cette partie, nous allons nous intéresser aux effets non-Voigt et à leur impact sur le profil de raie en fonction du rapport de mélange utilisé.

7.2.2. Les effets non-Voigt sur le profil spectral

Les effets non-Voigt peuvent être quantifiés en considérant la dépendance en pression de la largeur lorentzienne de la raie ainsi que des résidus des ajustements des spectres par le VP. Ces deux éléments ont été obtenus pour CO_2 perturbé par N_2 par l'ajustement par un VP de nos spectres calculés par CMDS et nos spectres mesurés. Les calculs CMDS et les mesures ont donc pu être comparés pour le système moléculaire $CO_2 - N_2$ comme cela a déjà été fait pour CO_2 pur dans la partie précédente et dans les Réfs. [Hartmann 2013a] et [Larcher 2014]. Pour ces ajustements, la largeur Doppler a été fixée à sa valeur théorique

[Eq. (7.6)]. La largeur lorentzienne, la position ainsi que l'intensité de la raie sont quant-à elles ajustées.

La **figure 7.11.** montre des exemples de résidu normalisé obtenu pour des spectres mesurés des raies R(6) et R(14) pour différentes pressions avec un rapport de mélange pour CO₂ de 25 %. Sur cette figure, on remarque qu'avec notre rapport S/B d'environ 1000, aucune asymétrie sur le profil de raie ne peut être mise en évidence. Ceci montre alors que la dépendance en vitesse du déplacement collisionnel est faible pour les raies étudiées ici comme cela a été démontré pour CO₂ pur [Larcher 2014].

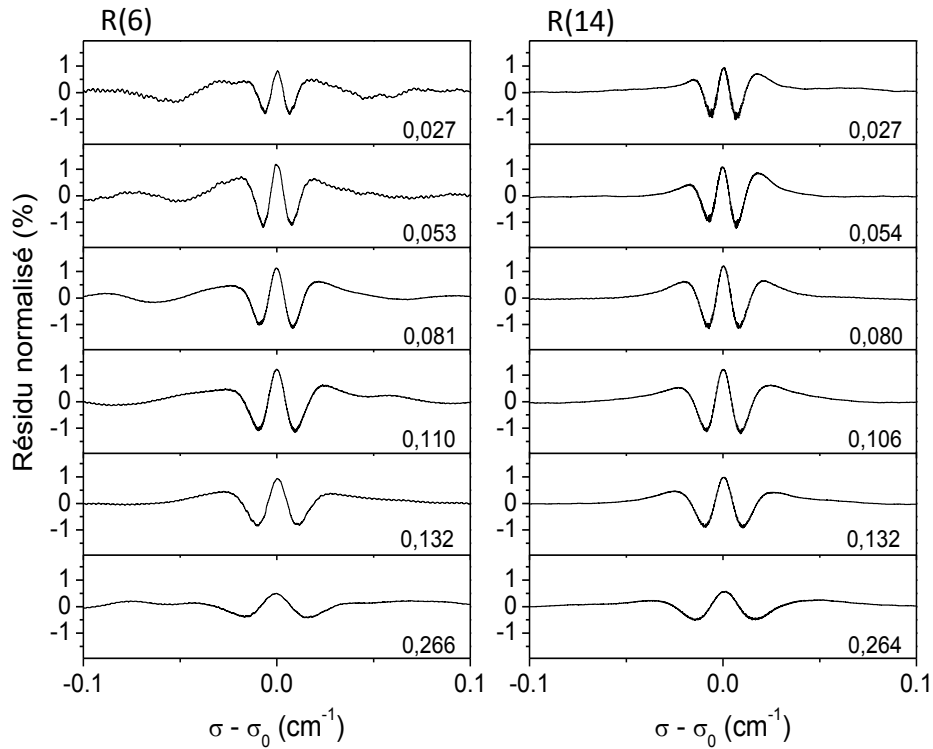


FIG. 7.11. Résidu normalisé au pic d'absorption obtenu par ajustement par le profil de Voigt des spectres expérimentaux des raies R(6) (à gauche) et R(14) (à droite). Les valeurs données en bas de chaque graphe correspondent à la pression totale de la mesure en atm.

Observer l'évolution des effets non-Voigt en fonction du rapport Γ_L/Γ_D (l'amplitude du résidu normalisé au pic d'absorption, W , et les coefficients d'élargissement de la raie) permet de vérifier l'existence ou non d'une dépendance de ces effets avec le rapport de mélange.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'évolution de l'amplitude du résidu normalisé. La **figure 7.12.** représente cette évolution pour les quatre transitions étudiées ici et pour les trois rapports de mélange que l'on a choisi d'étudier.

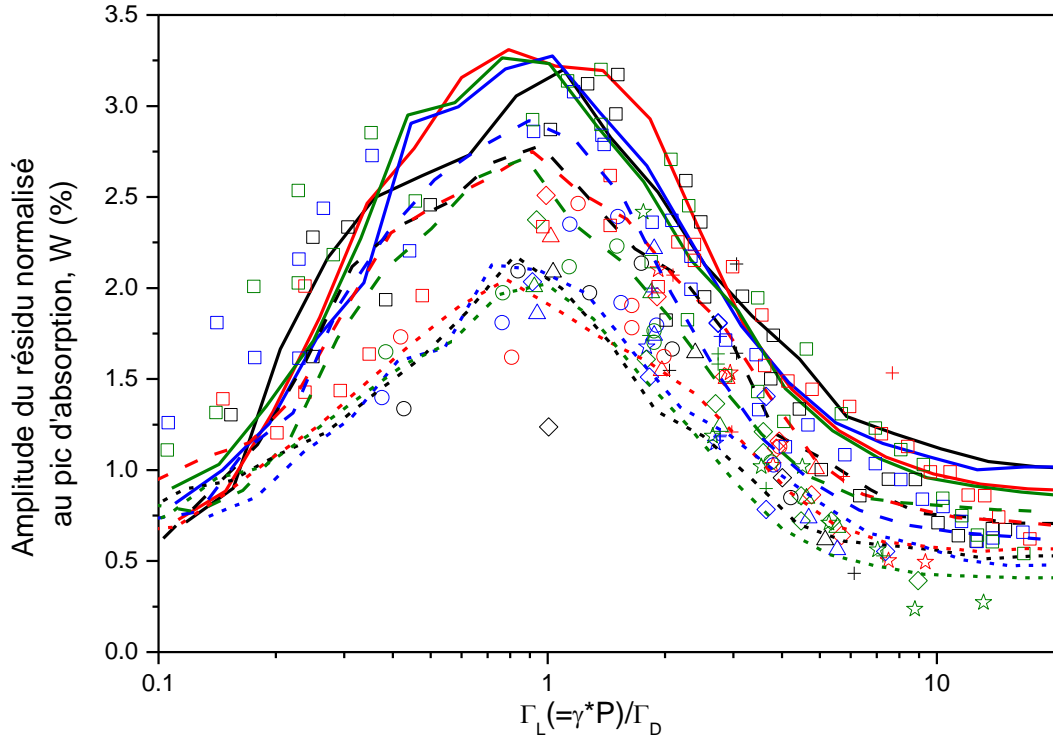


FIG. 7.12. Amplitude des résidus normalisés obtenues par des ajustements avec le VP des spectres observés (points) et calculés (lignes) en fonction du rapport Γ_L/Γ_D . Les raies R(6), R(10), R(12) et R(14) sont représentées en noir, rouge, bleu et vert respectivement. Les différents rapports de mélange utilisés sont représentés par les différents symboles (\square pour le CO_2 pur, \circ pour le mélange de CO_2 à 25 % dans N_2 , \triangle pour le mélange de CO_2 à 20 % dans N_2 , $+$ pour le mélange de CO_2 à 15 % dans N_2 , \diamond pour le mélange de CO_2 à 10 % dans N_2 et \star pour le mélange de CO_2 à 5 % dans N_2) pour les spectres mesurés. Les lignes en trait plein représentent les résidus obtenus pour les spectres calculés pour le CO_2 pur, ceux pour un mélange de CO_2 à 50 % dans N_2 sont représentés par les lignes discontinues et ceux pour un mélange de CO_2 infiniment dilué dans N_2 avec les lignes pointillées.

Sur cette figure, on remarque que, W commence par augmenter pour atteindre un maximum vers $\Gamma_L/\Gamma_D = 1$ avant de diminuer vers une valeur constante. Comme cela a été mentionné dans la partie précédente de ce chapitre, cette évolution peut être expliquée par les contributions relatives des différents effets non-Voigt sur le profil de raie dans les différents régimes de pression. De plus, on remarque que les différents rapports de mélange pour les spectres calculés donnent des valeurs maximales différentes, le CO_2 pur représentant la valeur la plus élevée (autour de 3,2 %) et le CO_2 infiniment dilué la valeur la plus faible (autour de 2 %). On peut alors noter que les résultats des spectres mesurés se trouvent entre ces deux extrema. Ces spectres ont été mesurés à des rapports de mélange variant entre 100 % et 5 %. De plus, on remarque que les points correspondant aux valeurs déduites des spectres mesurés

avec des rapports de mélange entre 25 % et 5 % se retrouvent toutes entre les courbes représentant les valeurs déduites des spectres calculés à 50 % de CO₂ et pour CO₂ infiniment dilué. Ceci montrent alors que les effets non-Voigt sont plus importants pour le CO₂ pur que pour CO₂ – N₂. La **figure 7.12.** nous permet alors de déduire l'existence d'une influence du rapport de mélange sur l'amplitude du W. Nous pouvons voir que cette dépendance est moins importante lorsque le rapport de Γ_L/Γ_D est faible ou élevé. Ceci peut être dû au fait que dans ce cas, l'amplitude du W devient faible et donc particulièrement sensible aux bruits expérimentaux et numériques. On observe alors une incertitude de l'ordre de $\pm 0,6$ %.

Intéressons-nous maintenant aux coefficients d'élargissement. La **figure 7.13.** représente l'évolution des coefficients d'élargissement en fonction du rapport Γ_L/Γ_D . Nous avons choisi de représenter ceci pour les valeurs déduites des spectres mesurés ainsi que des spectres calculés pour la raie R(10) centrée à 6236,03699 cm⁻¹. Tous les rapports de mélange sont pris en compte dans la comparaison. Sur cette figure, on remarque alors que le coefficient d'élargissement commence par augmenter avec le rapport Γ_L/Γ_D avant d'atteindre un maximum et devenir constant pour les fortes valeurs de Γ_L/Γ_D . Cette évolution est connue et a déjà été observée dans de précédentes études (e.g. [Tran 2007, Ngo 2012a, Ngo 2012b, Hartmann 2013a, Hartmann 2013b, Tran 2013a, Larcher 2014, Lamouroux 2014]). La **figure 7.13.** montre une légère dépendance de l'évolution des coefficients d'élargissement en fonction du rapport de mélange utilisé lors des calculs CMDS. Ceci est cohérent avec la **figure 7.12.** En effet, les résultats CMDS montrent que les effets non-Voigt sont ici plus important pour le CO₂ pur que pour le CO₂ – N₂. Les valeurs déduites des spectres expérimentaux ne permettent pas de vérifier ceci, le rapport S/B des mesures étant trop faible. De plus, les erreurs sur la détermination de la largeur est importante pour les faibles valeurs de Γ_L/Γ_D , ce qui explique les différences observées entre les mesures et les calculs dans ce domaine.

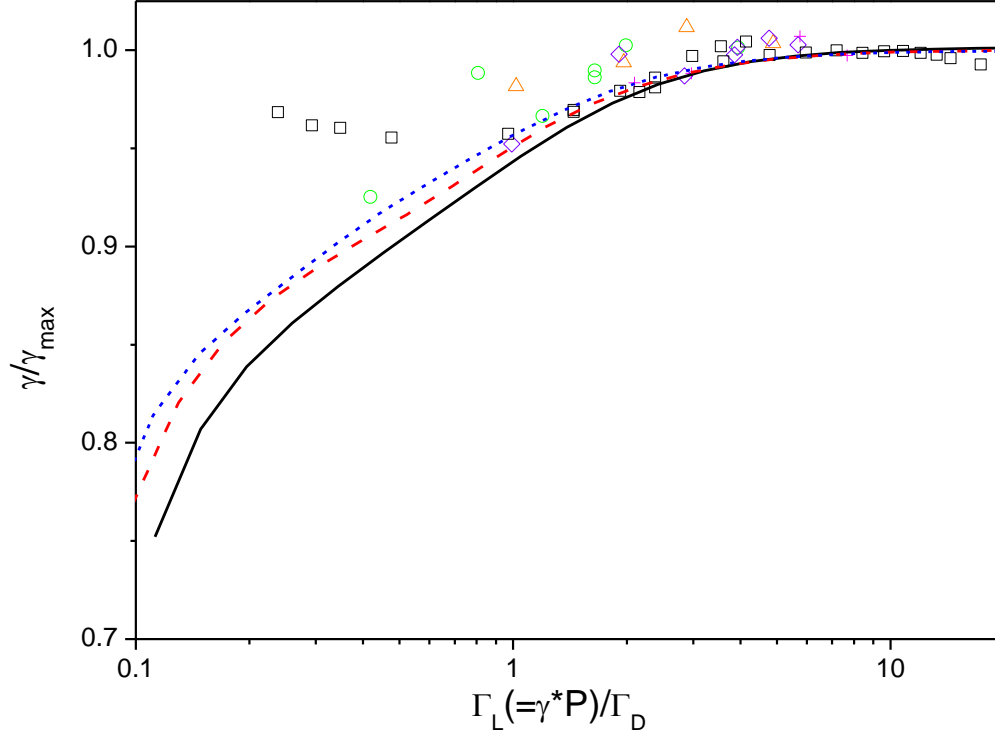


FIG. 7.13. Coefficient d'élargissement obtenus par les ajustements par le VP des spectres mesurés (points) et calculés (lignes) en fonction du rapport $\Gamma_L(=\gamma \cdot P)/\Gamma_D$ pour la raie R(10) centrée à $6236,03699 \text{ cm}^{-1}$. Les différents rapports de mélange utilisés sont représentés par les différents symboles (\square pour le CO_2 pur, \circ pour le mélange de CO_2 à 25 % dans N_2 , \triangle pour le mélange de CO_2 à 20 % dans N_2 , $+$ pour le mélange de CO_2 à 15 % dans N_2 , \diamond pour le mélange de CO_2 à 10 % dans N_2 et \star pour le mélange de CO_2 à 5 % dans N_2) pour les spectres mesurés. Les lignes en trait plein noires représentent les coefficients d'élargissement obtenus pour les spectres calculés pour le CO_2 pur, ceux pour un mélange de CO_2 à 50 % dans N_2 sont en lignes discontinues rouges et ceux pour un mélange de CO_2 infiniment dilué dans N_2 avec les lignes pointillées bleues.

7.2.3. Conclusion

Nous avons pu étudier quatre transitions de CO_2 mélangé avec N_2 avec des rapports de mélange différents. Dans un premier temps, nous avons pu comparer les valeurs des coefficients d'élargissement par N_2 déduites par ajustement par un VP de spectres mesurés et calculés à partir de simulation de dynamique moléculaire. Nous avons alors montré que les résultats obtenus à partir des calculs CMDS sont très proches pour les rapports de mélange utilisés et en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Nous avons aussi pu mettre en évidence une dépendance des effets non-Voigt avec le rapport de mélange. Pour l'amplitude du W, les résultats de la CMDS ont pu être comparés avec les résultats expérimentaux avec succès. Les coefficients d'élargissement ont été plus difficiles à

comparer en raison des incertitudes expérimentales. Afin de pouvoir confirmer par des mesures cette dépendance sur l'évolution relative des coefficients d'élargissement en fonction du rapport Γ_L/Γ_D , des mesures avec un plus grand rapport S/B sont nécessaires

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La confrontation entre les spectres atmosphériques mesurés et calculés permet de remonter à la concentration des espèces présentes dans l'atmosphère. La précision obtenue sur ces concentrations dépend directement du modèle et des paramètres spectroscopiques associés utilisés. Le dioxyde de carbone est une espèce clé dans l'atmosphère de la Terre où il joue un rôle important pour la climatologie et la météorologie. Il est le plus important des gaz à effets de serre d'origine anthropique. Au cours de cette thèse, nous avons travaillé sur des études théoriques et expérimentales du profil spectral des raies d'absorption du dioxyde de carbone dans le proche infrarouge. Le but de ce travail était de tester les différentes approches théoriques existantes (au-delà du profil de Voigt) permettant de modéliser précisément le profil spectral des raies d'absorption de CO₂. Ces travaux s'insèrent dans un cadre plus large à savoir la télédétection des gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre.

Résumé des résultats :

Le premier travail présenté dans cette thèse a porté sur des mesures des paramètres spectroscopiques du dioxyde de carbone. L'utilisation du système de diode laser accordable vers 1,6 μm du LISA nous a permis de mesurer des spectres de CO₂ pur et de CO₂ dilué dans N₂ de 10 raies d'absorption dans les bandes (30012) \leftarrow (00001) et (30013) \leftarrow (00001). Les programmes d'ajustement ont été développés afin d'ajuster les spectres mesurés en utilisant cinq profils différents : le profil Voigt (VP), le profil de Rautian (HCP) pour prendre en compte l'effet de changement de vitesse induits par des collisions intermoléculaires, le profil de Voigt dépendant en vitesse (qSDVP) pour prendre en compte la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels, le profil de Rautian dépendant en vitesse (qSDHCP) pour prendre en compte ces deux effets à la fois et enfin le profil de Rautian dépendant en vitesse partiellement corrélé (HTP) afin de prendre en compte une corrélation entre les changements de vitesse et de l'état interne, en plus des deux effets cités ci-dessus. Deux types de procédure d'analyse ont été utilisés. La première est une procédure spectre-par-spectre pour laquelle nous avons utilisé les profils VP, qSDVP et HCP. Les résultats montrent que le VP habituel mène à de grandes différences avec les spectres mesurés, tandis que les modèles qSDVP et HCP conduisent à de meilleurs ajustements des mesures. En comparant les paramètres spectroscopiques obtenus avec ces trois profils, ceux obtenus avec HCP et qSDVP sont plus grands que ceux obtenus avec VP, la différence était d'environ 1 % pour l'intensité intégrée et de l'ordre de 3 % pour le coefficient d'élargissement. Pour les paramètres caractérisant HCP et qSDVP, le coefficient de rétrécissement v_{VC} et le coefficient de dépendance en vitesse γ_2 montrent une grande dispersion. Ceci indique que ces modèles sont trop simplistes et qu'il est

nécessaire de prendre en compte à la fois les changements de vitesse et les dépendances en vitesse des paramètres collisionnels pour décrire correctement le profil spectral des raies du CO_2 . Nous avons alors utilisé une procédure d'analyse multi-spectre nous permettant d'ajuster nos spectres à l'aide de modèles plus élaborés. Nous avons alors pu utiliser les cinq profils. Les résultats ont montré que les profils qSDHCP et HTP conduisent aux meilleurs ajustements avec une qualité d'ajustement très proches. La comparaison des paramètres spectroscopiques obtenus avec le modèle HTP avec ceux obtenus par les modèles plus simplifiés montre une différence maximale de l'ordre de 2,5 % (obtenu pour le VP) pour l'intensité intégrée et 5 % pour les coefficients d'élargissement (pour le même profil). Ceci a permis de montrer que les profils dépendant en vitesse donnent des résultats très similaires dans le cadre des transitions considérées ici.

Dans la deuxième partie de cette thèse, une étude des effets « non-Voigt » a été réalisée. Pour cela, nous avons utilisé des simulations de dynamique moléculaire (CMDs). Nous avons alors étudié l'influence de deux paramètres sur ces effets : l'influence du potentiel intermoléculaire utilisé dans les calculs CMDs pour le système $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ et l'influence du rapport de mélange de CO_2 dilué dans N_2 . Les résultats ont montré que les effets « non-Voigt » responsables de la déformation du profil de raie de CO_2 étaient indépendants de la raie considérée en vue des incertitudes expérimentales et celles des calculs prises en compte ici. De plus aucune dépendance de l'évolution de ces effets avec le potentiel intermoléculaire n'a pu être mise en évidence ici. En ce qui concerne les rapports de mélange, nous avons pu mettre en avant une dépendance de l'évolution des effets non-Voigt en fonction du rapport de mélange de CO_2 dilué dans N_2 . Nous avons donc pu montrer que la CMDs est un outil très puissant pour l'étude et la prédiction *ab initio* de profil de raie pour des molécules linéaires.

Perspectives :

La suite directe de ces travaux de thèse serait l'étude du profil spectral du CO_2 à plus basse température. En effet, en vue des variations de températures existant dans l'atmosphère, la connaissance des propriétés physico-chimiques et des spectres de laboratoires des GES à basse température est nécessaire pour l'étude de leurs sources et puits dans l'atmosphère terrestre, ainsi que l'évolution temporelle de ceux-ci. Un dispositif expérimental qui associe notre système à diode laser accordable à une cellule de type White refroidissable est d'ailleurs en cours d'être mise au point au LISA afin d'effectuer ce type de mesure.

La mesure d'autres mélanges gazeux dans lesquels le CO_2 serait mélangé avec des gaz rares (par exemple de l'Argon, Ar ou du Krypton, Kr) ou des gaz plus lourds (par exemple

l'hexafluorure de soufre, SF_6) pourrait être envisagée afin de déterminer le comportement de l'élargissement des raies en fonction du perturbateur.

Il résulte de cette thèse que la prise en compte des effets de vitesse est impérative pour l'analyse du profil spectral des raies isolées si on souhaite déterminer de façon très précise les paramètres spectroscopiques. Pour cela il est nécessaire de disposer d'une méthode expérimentale qui permet de réaliser des mesures avec un rapport S/B bien plus élevé que celui de l'instrument utilisé pendant cette thèse. L'étude spectroscopique des GES est donc importante afin de déterminer avec plus précision les concentrations des GES par télédétection et par conséquent mieux modéliser leur forçage radiatif dans l'atmosphère.

Pour cela, il est nécessaire d'effectuer des mesures au laboratoire pour d'autres GES (par exemple le méthane, CH_4), à haute résolution et avec un excellent rapport signal sur bruit et pour de larges gammes de pression et de température. Le modèle HTP pourrait alors être utilisé afin de déterminer des paramètres spectroscopiques. En étudiant les paramètres spectroscopiques en fonction de la pression, de la température et du type du perturbateur, des études plus approfondies sur les profils spectraux des raies pourront être effectuées. Cela permettra de mieux déterminer les concentrations des GES par la télédétection.

RÉFÉRENCES

- [Abramowitz 1972] M. Abramowitz and I. A. Stegun, « *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables* », New York: Dover Publications (1972).
- [Abshire 2010] J. Abshire, H. Riris, G. R. Allan, C. J. Weaver, J. Mao, X. Sun, W. E. Hasselbrack, S. R. Kawa and S. Biraud, « *Pulsed airborne lidar measurements of atmospheric CO₂ column absorption* », *Tellus B*, 62, 770 (2010)
- [Allen 1987] M. P. Allen and D. J. Tildesley, « *Computer Simulation of Liquids* », Clarendon, Oxford (1987)
- [Amdur 1952] I. Amdur, J. W. Irvine, E. A. Mason and J. Ross, « *Diffusion Coefficients of the Systems CO₂ - CO₂ and CO₂ - N₂O* », *J. Chem. Phys.*, 20, 436 (1952)
- [Armstrong 1967] B. H. Armstrong, « *Spectrum line profiles: The Voigt function* », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 7, 61 (1967)
- [Arnold 1998] A. S. Arnold, J. S. Wilson and M. G. Boshier, « *A simple extended-cavity diode laser* », *Rev. Sci. Instrum.*, 69, 1236 (1998)
- [Ball 2003] S.M. Ball and R.L. Jones, « *Broad-Band Cavity Ring-Down Spectroscopy* », *Chem. Rev.*, 103, 5239 (2003)
- [Baranger 1958] M. Baranger, « *Problem of Overlapping Lines in the Theory of Pressure Broadening* », *Phys. Rev.*, 111, 494 (1958)
- [Berden 2000] G. Berden, R. Peeters and G. Meijer, « *Cavity Ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications* », *Int. Rev. Phys. Chem.*, 19, 565 (2000)
- [Berman 1972] P. R. Berman, « *Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral profiles* », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 12, 1331 (1972)
- [Bernath 2005] P. F. Bernath, « *Spectra of atoms and molecules* », Oxford University Press, seconde édition (2005)
- [Bernstein 2008] L. Bernstein, P. Bosch, O. Canziani, Z. Chen, R. Christ, O. Davidson, W. Hare, S. Huq, D. Karoly, V. Kattsov, Z. Kundzewicz, J. Liu, U. Lohmann, M. Manning, T. Matsuno, B. Menne, B. Metz, M. Mirza, N. Nicholls, L. Nurse, R. Pachauri, J. Palutikof, M. Parry, D. Qin, N. Ravindranath, A. Reisinger, J. Ren, K. Riahi, C. Rosenzweig, M. Rusticucci, S. Schneider, Y. Sokona, S. Solomon, P. Stott, R. Stouffer, T. Sugiyama, R. Swart, D. Tirpak, C. Vogel, G. Yohe, « *Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse* », Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) (2008)
- [Berthelot 1898] D. Berthelot, « *Sur le mélange des gaz* », *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 126, 1703 (1898)

- [Björck 1996] A. Björck, « *Numerical methods for least squares problems* », SIAM (1996)
- [Blom 1994] C. E. Blom, H. Fischer, N. Glatthor, T. Gulde and M. Höpfner, « *Airborne measurements during the European Arctic Stratospheric Ozone Experiment: column amounts of HNO_3 and O_3 derived from FTIR emission sounding* », *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1351 (1994)
- [Bock 2000] S. Bock, E. Bich and E. Vogel, « *A new intermolecular potential energy surface for carbon dioxide from ab initio calculations* », *J. Chem. Phys.*, 257, 147 (2000)
- [Bonamy 2004] L. Bonamy, H. Tran, P. Joubert and D. Robert, « *Memory effects in speed-changing collisions and their consequences for spectral line shape II. From the collision to the Doppler regime* », *Eur. Phys. J. D*, 31, 459 (2004)
- [Born 1912] M. Born and Th. Von Karman, « *Über Schwingungen in Raumgittern* », *Phys. Z.*, 8, 297 (1912)
- [Bouanich 1992] J. P. Bouanich, « *Site-site Lenard-Jones potential parameters for N_2 , O_2 , H_2 , CO and CO_2* », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 47, 243 (1992)
- [Brasseur 1984] G. Brasseur and S. Solomon, « *Aeronomy of the middle atmosphere: Chemistry and physics of the stratosphere and mesosphere* », D. Reidel Publishing Co. Dordrecht, Hollande (1984)
- [Bril 2012] A. Bril, S. Oshchepkov and T. Yokota, « *Application of a probability density function-based atmospheric light-scattering correction to carbon dioxide retrievals from GOSAT over-sea observations* », *R. S. Environment*, 117, 301 (2012)
- [Brown 1987] L. R. Brown, C. B. Farmer, C. P. Rinsland and R. A. Toth, « *Molecular line parameters for the atmospheric trace molecule spectroscopy experiment* », *Appl. Opt.*, 26, 5154 (1987)
- [Brown 1992] L. R. Brown, C. B. Farmer, C. P. Rinsland and R. Zander, « *Remote sensing of the atmosphere by high resolution infrared absorption spectroscopy* », in : K. R. Narahari, A. Weber, « *Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium* », Academic Press (1992)
- [Brown 2003] S.S. Brown, « *Absorption Spectroscopy in High-Finesse Cavities for Atmospheric Studies* », *Chem. Rev.*, 103, 5219 (2003)
- [Bui 2014] T. Q. Bui, D. A. Long, A. Cygan, V. T. Sironneau, D. W. Hogan, P. M. Rupasinghe, R. Ciurylo, D. Lisak and M. Okumura, « *Observation of Dicke narrowing and speed dependence in air-broadening CO_2 lineshapes near $2.06 \mu\text{m}$* », *J. Chem. Phys.*, 141, 174301 (2014)

- [Bukowski 1999] R. Bukowski, J. Sadlej, B. Jeziorski, P. Jankowski, K. Szalewicz, S. A. Kucharecki, H. L. Williams and B. M. Rice, « *Intermolecular potential of carbon dioxide dimer from symmetry-adapted perturbation theory* », J. Chem. Phys., 110, 3785 (1999)
- [Busch 1999] K.W. Busch and M.A. Busch, « *Cavity-Ringdown spectroscopy – An Ultratrace-Absorption Measurement Technique* », ACF Symposium, 720, 7, Washington (1999)
- [Camy-Peret 1995] C. Camy-Peret, P. Jeseck, T. Hawat, G. Durry, S. Payan, G. Berubé, L. Rochette and D. Huguenin, « *The LPMA balloon-borne FTIR spectrometer for remote sensing of atmospheric constituent* », in: Proc. 12th ESA Symp. on Rocket and Balloon Programs & Related Research, Lillehammer, Norway, 29 May – 1 June 1995, ESA SP-370
- [Camy-Peyret 2001] C. Camy-Peyret, S. Payan, P. Jeseck and Y. Té, « *Mesures spectroscopiques de constituants et de polluants atmosphériques par techniques in situ et à distance, au sol ou embarquées* », Compte Rendu de l'académie des Sciences, T. 2, Série IV, 905, Paris (2001)
- [Casa 2009] G. Casa, R. Wehr, A. Castrillo, E. Fasci and L. Gianfrani, « *The line shape problem in the near-infrared spectrum of self-colliding CO₂ molecules: Experimental investigation and test of semiclassical models* », J. Chem. Phys., 130, 184306 (2009)
- [Chapman 1930] S. Chapman, « *A theory of upper atmospheric ozone* », Memoirs R. Meteorol. Soc., 3, 103 (1930)
- [Chédin 1982] A. Chédin, N. Husson and N. A. Scott, « *Une banque de données pour l'étude des phénomènes de transfert radiatif dans les atmosphères planétaires: la banque GEISA* », Bulletin d'Information du Centre de Données Stellaires (France), 22, 121 (1982)
- [Cho 1999] J. Y. N. Cho, R. E. Newell, V. Thouret, A. Marenco and H. Smit, « *Trace gas study accumulates forty million frequent-flyer miles for science* », EOS 80, 377 (1999)
- [Ciurylo 1998] R. Ciurylo, « *Shapes of pressure- and Doppler-broadened spectral lines in the core and near wings* », Phys. Rev. A, 58, 1029 (1998)
- [Ciurylo 2001] R. Ciurylo, A. S. Pine and J. Szudy, « *A generalized speed-dependent line profile combining soft and hard partially correlated Dicke-narrowing collision* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 68, 257 (2000)
- [Crutzen 1998] P. J. Crutzen, M. G. Lawrence and U. Pöschl, « *On the Background Photochemistry of Tropospheric Ozone* », Tellus, 51, 123 (1998)

- [Cygan 2012] A. Cygan, D. Lisak, S. Wojtewicz, J. Domyslawska, J. T. Hodges, R. S. Trawinski and R. Ciurylo, « *Hight-signal-to-noise-ratio laser technique for accurate measurements of spectral line parameters* », Phys. Rev. A, 85, 022508 (2012)
- [D'Eu 2002] J. F. D'Eu, B. Lemoine and F. Rohart, « *Infrared HCN lineshapes as a test of Galatry and Speed Dependent Voigt Profiles* », J. Mol. Spectrosc., 212, 96 (2002)
- [Davis 2001] S. P. Davis, M. C. Abrams and J. W. Brault, « *Fourier Transform Spectrometry* », Academic Press (2001)
- [De Vizia 2011] M. D. De Vizia, F. Rohart, A. Castrillo, E. Fasci, L. Moretti, L. Gianfrani, « *Speed-dependent effects in the near-infrared spectrum of self-colliding $H_2^{18}O$ molecules* », Phys. Rev. A, 83, 052506 (2011)
- [Delière 2012] Q. Delière, L. Fissiaux, M. Lepère, « *Absolute line intensities and self-broadening coefficients in the v_3 - v_1 band of carbon dioxide* », J. Mol. Spectrosc., 272, 36 (2012)
- [Delmas 2006] R. Delmas, G. Mégie and V. H. Peuch, « *Physique et chimie de l'atmosphère* », Belin (2006)
- [Demtröder 2003] W. Demtröder, « *Laser spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation* », Springer-Verlag, Berlin, troisième édition (2003)
- [Devi 2003] V. M. Devi, D. C. Benner, M. A. H. Smith and C.P. Rinsland, « *Nitrogen broadening and shift coefficients in the 4.2 – 4.5 μm bands of CO_2* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 76, 289 (2003)
- [Devi 2007a] V. M. Devi, D. C. Benner, L. R. Brown, C. E. Miller and R. A. Toth, « *Line mixing and speed dependence in CO_2 at 6348 cm^{-1} : Positions, intensities, and air- and self-broadening derived with constrained multispectrum analysis* », J. Mol. Spectrosc., 242, 90 (2007)
- [Devi 2007b] V. M. Devi, D. C. Benner, L. R. Brown, C. E. Miller and R. A. Toth, « *Line mixing and speed dependence in CO_2 at 6227.9 cm^{-1} : Constrained multispectrum analysis of intensities and line shapes in the $30013 \leftarrow 00001$ band* », J. Mol. Spectrosc., 245, 52 (2007)
- [Dicke 1953] R. H. Dicke, « *The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines* », Phys. Rev., 89, 472 (1953)
- [Di Donfrancesco 2000] G. Di Donfrancesco, A. Adriani, G. P. Gobbi and F. Cairo, « *Lidar observations of the stratospheric aerosol during 1993 above McMurdo Station, Antarctica.* », J. Atmos. Sol.-Terr. Phys., 62, 713 (2000)

- [Do 2006] D. D. Do and H. D. Do, « *Effects of potential models on the adsorption of carbon dioxide on graphitized thermal carbon black: GCMC computer simulations* », Colloids Surf. A, 277, 239 (2006)
- [Domyslawska 2013] J. Domyslawska, S. Wojtewicz, A. Cygan, K. Bielska, D. Lisak, P. Maslowski, R. S. Trawinski, R. Ciurilo, « *Low-pressure line-shape study in molecular oxygen with absolute frequency reference* », J. Chem. Phys., 139, 194312 (2013)
- [Domyslawska 2015] J. Domyslawska, S. Wojtewicz, A. Cygan, K. Bielska, R. S. Trawinski, R. Ciurylo, D. Lisak, « *Spectral line shapes and frequencies of the molecular oxygen B-band R-branch transitions* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 155, 22 (2015)
- [Duclaux 2002] O. Duclaux, E. Frejafon, H. Schmidt, A. Thomasson, D. Mondelain, J. Yu, C. Guillaumond, C. Puel, F. Savoie, P. Ritter, J. P. Boch and J. P. Wolf, « *3D-air quality model evaluation using the Lidar technique* », Atmos. Environ., 36, 5081 (2002)
- [Dufour 2004] G. Dufour, « *Spectroscopie moléculaire atmosphérique : mesures diode laser au laboratoire, inversion des spectres enregistrés sous ballon, modélisation photochimique et contribution à la validation satellitaire* », Thèse de doctorat, Université Paris 6, Paris (2004)
- [EarthScience 2007] « *Earth Science And Applications From Space: National Imperatives For The Next Decade And Beyond* », Division on Engineering and Physical Sciences, National Research Council of the National Academies, The National Academies Press, Washington (2007)
- [Fano 1963] U. Fano, « *Pressure Broadening as a Prototype of Relaxation* », Phys. Rev., 131, 259 (1963)
- [Findeisen 1987] M. Findeisen, T. Grycuk, A. Bielski and J. Szudy, « *On the role of Maxwellian averaging in the interpretation of pressure broadening and shift of spectral lines* », J. Phys. B : At. Mol. Phys., 20, 5997 (1987)
- [Fischer 1996] H. Fischer and H. Oelhaf, « *Remote sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb-emission spectrometers* », Appl. Opt., 35, 2787 (1996)
- [Flaud 2005] P.M. Flaud, « *Développement et caractérisation d'un spectromètre laser infrarouge par différence de fréquences, application à la spectroscopie infrarouge à très haute résolution* », Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay (2005)
- [Frankenberg 2015] C. Frankenberg, R. Pollock, R. A. M. Lee, R. Rosenberg, J. F. Blavier, D. Crisp, C.W. O'Dell, G. B. Osterman, C. Roehl, P. O. Wennberg and D. Wunch, « *The*

- Orbiting Carbon Observatory (OCO-2): spectrometer performance evaluation using pre-launch direct sun measurements* », Atmos. Meas. Tech., 8, 301 (2015)
- [Galatry 1961] L. Galatry, « *Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines* », Phys. Rev., 122, 1218 (1961)
- [Gamache 2013] R. R. Gamache and J. Lamouroux, « *The vibrational dependence of half-widths of CO₂ transitions broadened by N₂, O₂, air, and CO₂* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 117, 93 (2013)
- [Gao 2010] B. Gao, W. Jiang, A-W. Liu, Y. Lu, C-F. Cheng, G-S. Cheng and S-M. Hu, « *Ultrasensitive near-infrared cavity ring-down spectrometer for precise line profile measurement* », Rev. Sci. Instrum., 81, 043105 (2010)
- [Gierens 1999] K. Gierens, U. Shumann, M. Helten, H. Smit and A. Marenco, « *A distribution law for relative humidity in the upper troposphere and lower stratosphere derived from three years of MOZAIC measurements* », Ann. Geophys. 17, 1218 (1999)
- [Goode 2000] J. G. Goode, R. J. Yokelson, D. E. Ward, R. A. Susott, R. E. Babbitt, M. A. Davies and W. M. Hao, « *Measurements of excess O₃, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, HCN, NO, NH₃, HCOOH, CH₃COOH, HCHO and CH₃OH in 1997 Alaskan biomass burning plumes by airborne Fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR)* », J. Geophys. Res., 105, 22147 (2000)
- [Gordon 1966] R. G. Gordon, « *Semiclassical Theory of Spectra and Relaxation in Molecular Gases* », J. Chem. Phys., 45, 1649 (1966)
- [Green 1952] M. S. Green, « *Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena* », J. Chem. Phys., 20, 1281 (1952)
- [Haile 1992] J. M. Haile, « *Molecular dynamics simulation: elementary methods* », John Wiley & sons (1992)
- [Hansen 2010] J. Hansen, R. Ruedy, M. Sato and K. Lo, « *Global surface temperature change* », Rev. Geophys., 48, RG4004 (2010)
- [Hartmann 2008] J. M. Hartmann, C. Boulet and D. Robert, « *Collisional effects on molecular spectra. Laboratory experiments and models, consequences for applications* », Elsevier, Amsterdam (2008)
- [Hartmann 2010] J. M. Hartmann, C. Boulet, H. Tran and M. T. Nguyen, « *Molecular dynamics simulation for CO₂ absorption spectra. I. Line broadening and the far wing of the ν_3 infrared band* », J. Chem. Phys., 133, 144313 (2010)

- [Hartmann 2011] J. M. Hartmann, C. Boulet and D. Jacquemart, « *Molecular dynamics simulations for CO₂ spectra. II. The far infrared collision-induced absorption band* », J. Chem. Phys., 134, 094316 (2011)
- [Hartmann 2012] J. M. Hartmann and C. Boulet, « *Quantum and classical approaches for rotational relaxation and nonresonant laser alignment of linear molecules: A comparison for CO₂ gas in the nonadiabatic regime* », J. Chem. Phys., 136, 184302 (2012)
- [Hartmann 2013a] J. M. Hartmann, H. Tran, N. H. Ngo, X. Landsheere, P. Chelin, Y. Lu, A. W. Liu, S. M. Hu, L. Gianfrani, G. Casa, A. Castrillo, M. Lepère, Q. Delière, M. Dhyne and L. Fissiaux, « *Ab initio calculations of the spectral shapes of CO₂ isolated lines including non-Voigt effects and comparisons with experiments* », Phys. Rev. A, 87, 013403 (2013)
- [Hartmann 2013b] J. M. Hartmann, V. Sironneau, C. Boulet, T. Svensson, J. T. Hodges and C. T. Xu, « *Collisional broadening and spectral shapes of absorption lines of free and nanopore-confined O₂ gas* », Phys. Rev. A, 87, 032510 (2013)
- [Hawthorn 2001] C. J. Hawthorn, K. P. Weber and R. E. Scholten, « *Littrow configuration tunable external cavity diode laser with fixed direction output beam* », Rev. Sci. Instrum., 72, 4477 (2001)
- [Heaps 1982] W. S. Heaps, T. J. McGee, R. D. Hudson and L. O. Caudill, « *Stratospheric ozone and hydroxyl radical measurements by balloon-borne lidar* », Appl. Opt., 21, 2265 (1982)
- [Herriott 1965] D. R. Herriott and H. J. Schulte, « *Folded optical delay lines* », Appl. Opt., 4, 883 (1965)
- [Hikida 2005] T. Hikida, K. M. T. Yamada, M. Fukabori, T. Aoki and T. Watanabe, « *Intensities and self-broadening coefficients of the CO₂ ro-vibrational transitions measured by a near-IR diode laser spectrometer* », J. Mol. Spectrosc., 232, 202 (2005)
- [Hikida 2006] T. Hikida and K. M. T. Yamada, « *N₂- and O₂-broadening of CO₂ for the (3001)_{III} ← (0000) band at 6231 cm⁻¹* », J. Mol. Spectrosc., 239, 154 (2006)
- [HITEMP 2010] L. S. Rothman, I. E. Gordon, R. J. Barber, H. Dothe, R. R. Gamache, A. Goldman, V. Perevalov, S. S. Tashkun and J. Tennyson, « *HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 111, 2139 (2010)
- [HITRAN 2012] L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe, D. Chris Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzochi, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. A.

- Cohen, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J. M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, J. M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. Le Roy, G. Li, D. A. Long, O. M. Lyulin, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, V. I. G. Tyuterev and G. Wagner, « *The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 130, 4 (2013)
- [Hollas 2003] J. M. Hollas, « *Spectroscopie : Cours et exercices* », Dunod, Paris (2003)
- [Humlicek 1979] J. Humlicek, « *An efficient method for evaluation of the complex probability function: The Voigt function and its derivatives* », J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer, 21, 309 (1979)
- [Humlicek 1982] J. Humlicek, « *Optimized computation of the Voigt and complex probability functions* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 27, 437 (1982)
- [Ibrahim 2006] N. Ibrahim, « *Spectroscopie Infrarouge à Haute Résolution par Lasers Accordables. Applications à l'étude de Composés d'intérêt Atmosphérique* », Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay (2006)
- [Jacquinet-Husson 2011] N. Jacquinet-Husson, L. Crepeau, R. Armante, C. Boutammine, A. Chédin, N. A. Scott, C. Crevoisier, V. Capelle, C. Boone, N. Poulet-Crovisier, A. Barbe, A. Campargue, D. Chris Benner, Y. Benilan, B. Bézard, V. Boudon, L. R. Brown, L. H. Coudert, A. Coustenis, V. Dana, V. M. Devi, S. Fally, A. Fayt, J. M. Flaud, A. Goldman, M. Herman, G. J. Harris, D. Jacquemart, A. Jolly, I. Kleiner, A. Kleinböhl, F. Kwabia-Tchana, N. Lavrentieva, N. Lacome, Li-Hong Xu, O. M. Lyulin, J. Y. Mandin, A. Maki, S. Mikhailenko, C. E. Miller, T. Mishina, N. Moazzen-Ahmadi, H. S. P. Müller, A. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, D. T. Petkie, A. Predoi-Cross, C. P. Rinsland, J. J. Remedios, M. Rotger, M. A. H. Smith, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, R. A. Toth, A. C. Vandaele, J. Vander Auwera, « *The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database* », J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer, 112, 2395 (2011)
- [Joly 2008] L. Joly, F. Gilbert, B. Grouiez, A. Grossel, B. Parvitte, G. Durry and V. Zéninari, « *A complete study of CO₂ line parameters around 4845 cm⁻¹ for Lidar applications* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 109, 426 (2008)
- [Joubert 1999] P. Joubert, J. Bonamy, D. Robert, J. L. Domenech and D. Bermejo, « *A partially correlated strong collision model for velocity and state-changing collisions*

- application to Ar-broadened HF rovibrational line shape* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 61, 519 (1999)
- [Ketzler 2014] G. Ketzler, « *The Diurnal Temperature Cycle and Its Relation to Boundary-Layer Structure During the Morning Transition* », Bound.-Layer Meteorol., 151, 335 (2014)
- [Khan 2008] M.I. Khan, X. Wang, X. Jing, K.N. Bozhilov and C.S. Ozkan, « *Study of a single InSb nanowire fabricated via DC electrodeposition in porous templates* », J. Nanosci. Nanotechnol., 8, 1 (2008)
- [Koide 1995] M. Koide, M. Taguchi and H. Fukunishi, « *Ground-based remote sensing of methane height profiles with a tunable diode laser heterodyne spectrometer* », Geophys. Res. Lett., 22, 401 (1995)
- [Kouzov 2009] A. P. Kouzov and M. Chrysos, « *Collision-induced absorption by CO₂ in the far infrared: Analysis of leading-order moments and interpretation of the experiment* », Phys. Rev. A, 80, 042703 (2009)
- [Kubo 1957] Ryogo Kubo, « *Statistical mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems* », J. Phys. Soc. JPN, 12, 570 (1957)
- [Kuntz 1997] M. Kuntz, « *A new implementation of the Humlicek algorithm for the calculation of the Voigt profile function* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 57, 819 (1997)
- [Kuntz 1999] M. Kuntz, G. Kopp, H. Berg, G. Hoshschild and R. Krupa, « *Joint retrieval of atmospheric constituent profiles from ground-based millimeterwave measurements: ClO, HNO₃, N₂O and O₃* », J. Geophys. Res., 104, 13981 (1999)
- [Kuze 2009] A. Kuze, H. Suto, M. Nakajima and T. Hamazaki, « *Thermal and near infrared sensor for carbon observation Fourier-transform spectrometer on the Greenhouse Gases Observing Satellite for greenhouse gases monitoring* », App. Opt., 48, 6716 (2009)
- [Lance 1997] B. Lance, G. Blanquet, J. Walrand and J. P. Bouanich, « *On the Speed-Dependent Hard Collision Lineshapes Models: Application to C₂H₂ Perturbed by Xe* », J. Mol. Spectrosc., 185, 262 (1997)
- [Lamouroux 2014] J. Lamouroux, V. Sironneau, J. T. Hodges and J. M. Hartmann, « *Isolated line shapes of molecular oxygen: Requantized classical molecular dynamics calculations versus measurements* », Phys. Rev. A, 89, 042504 (2014)

- [Larcher 2014] G. Larcher, H. Tran, M. Schwell, P. Chelin, X. Landsheere, J. M. Hartmann and S. M. Hu, « *CO₂ isolated line shapes by classical molecular dynamics simulations: Influence of the intermolecular potential and comparison with new measurements* », J. Chem. Phys., 140, 084308, 2014
- [Larcher 2015] G. Larcher, X. Landsheere, M. Schwell and H. Tran, « *Spectral shape parameters of pure CO₂ transitions near 1.6 μm by tunable diode laser spectroscopy* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 164, 82 (2015)
- [Letchworth 2007] K. L. Letchworth, D. C. Benner, « *Rapid and accurate calculation of the Voigt function* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 107, 173 (2007)
- [Li 2008a] H. Li, A. Farooq, J. B. Jeffries and R. K. Hanson, « *Diode laser measurements of temperature-dependent collisional-narrowing and broadening parameters of Ar-perturbed H₂O transitions at 1391.7 and 1397.8 nm* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 109, 132 (2008)
- [Li 2008b] J.S. Li, K. Liu, W.J. Zhang, W.D. Chen and X.M. Gao, « *Self-, N₂- and O₂-broadening coefficients for the ¹²C¹⁶O₂ transitions near-IR measured by a diode laser photoacoustic spectrometer* », J. Mol. Spectrosc., 252, 9 (2008)
- [Liang 2013] J. Liang, « *Chemical Modeling for Air Resources: Fundamentals, Applications, and Corroborative Analysis* », Zhehang University Press. (2013)
- [Lisak 2008] D. Lisak and J. T. Hodges, « *Low-uncertainty H₂O line intensities for the 930-nm region* », J. Mol. Spectrosc., 249, 6 (2008)
- [Lisak 2009] D. Lisak, D. K. Havey and J. T. Hodges, « *Spectroscopic line parameters of water vapor for rotation-vibration transitions near 7180 cm⁻¹* », Phys. Rev. A, 79, 052507 (2009)
- [Lisak 2015] D. Lisak, A. Cygan, D. Bermejo, J. L. Domenech, J. T. Hodges, H. Tran, « *Application of the Hartmann-Tran profiles to analysis of H₂O spectra* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 164, 221 (2015)
- [Littler 1985] C. L. Littler and D. G. Seiler, « *Temperature dependence of the energy gap of InSb using nonlinear optical techniques* », Appl. Phys. Lett., 46, 986 (1985)
- [Littman 1978] M. G. Littman and H. J. Metcalf, « *Spectrally narrow pulsed dye laser without beam expander* », Appl. Opt., 17, 2224 (1978)
- [Liu 1981] K. Liu and M. G. Littman, « *Novel geometry for single-mode scanning of tunable lasers* », Opt. Lett., 6, 117 (1981)
- [Long 2011] D. A. Long, K. Bielska, D. Lisak, D. K. Havey, M. Okumura, C. E. Miller and J. T. Hodges, « *The air-broadened, near-infrared CO₂ line shape in the spectrally*

- isolated regime: Evidence of simultaneous Dicke narrowing and speed dependence* », J. Chem. Phys., 135, 064308 (2011)
- [Lorentz1881] H. A. Lorentz, « *Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase* », Ann. Phys. (Berlin, GER), 248, 127 (1881)
- [Lu 2012] Y. Lu, A. W. Lui, H. Pan, X. F. Li, V. I. Perevalov, S. A. Taskkun and S. M. Hu, « *High sensitivity cavity ring down spectroscopy of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ overtone bands near 806 nm* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 113, 2197 (2012)
- [Lu 2013] Y. Lu, A. W. Liu, X. F. Li, J. Wang, C. F. Cheng, Y. R. Sun, R. Lambo and S. M. Hu, « *Line parameters of the 782 nm band of CO_2* », Astrophys. J., 775, 71 (2013)
- [Mankin 1989] W. G. Mankin and M. T. Coffey, « *Airborne measurements of stratospheric constituents over Antarctica in the austral spring 1987. 1. Method and ozone observation* », J. Geophys. Res., 94, 11413 (1989)
- [Marquardt 1963] D. W. Marquardt, « *An algorithm for Least Squares Estimation on Nonlinear Parameters* », J. Soc. Ind. Appl. Math., 11, 431 (1963)
- [Max 1981] J. Max, « *Méthodes et techniques de traitement du signal. Applications aux mesures physiques* », Masson (1981)
- [Mazurenka 2005] M. Mazurenka, A.J. Orr-Ewing, R. Peverall and G.A.D. Ritchie, « *Cavity ring-down and cavity enhanced absorption spectroscopy using diode lasers* », Annu. Rep. Prog. Sect. C: Phys. Chem., 101, 100 (2005)
- [Messiah 1964] A. Messiah, « *Mecanique quantique II* », Dunod, Paris (1964)
- [Miller 2005] C. E. Miller, L. R. Brown, R. A. Toth, D. C. Benner and V. M. Devi, « *Spectroscopic challenges for high accuracy retrievals of atmospheric CO_2 and the Orbiting Carbon Observatory (OCO) experiment* », C. R. Phys., 6, 876 (2005)
- [Miller 2007] C. E. Miller, D. Crisp, P. L. DeCola, S. C. Olsen, J. T. Randerson, A. M. Michalak, A. Alkhaled, P. Rayner, D. J. Jacob, P. Suntharalingam, D. B. A. Jones, A. S. Denning, M. E. Nicholls, S. C. Doney, S. Pawson, H. Boesch, B. J. Connor, I. Y. Fung, D. O'Brien, R. J. Salawitch, S. P. Sander, B. Sen, P. Tans, G. C. Toon, P. O. Wennberg, S. C. Wofsy, Y. L. Yung and R. M. Law, « *Precision requirements for space-based X_{CO_2} data* », J. Geophys. Res., 112, D10314 (2007)
- [Modest 1993] M.F. Modest, « *Radiative Heat Transfer* », Chapitre 9, McGraw-Hill , International Edition (1993)
- [Monson 2001] R. K. Monson and E. A. Holland, « *Biospheric Trace Gas Fluxes and Their Control Over Tropospheric Chemistry* », Annu. Rev. Eco. Syst., 32, 547 (2001)

- [Moreau 1997] G. Moreau, C. Camy-Peyret, C. Robert, F. Retailleau, B. Letenneur, M. Chartier, T. Lemaire, L. Pomathiod, B. Rosier, Y. Louvet and R. Ramaroson, « *A new ballon-borne instrument for in situ measurement of stratospheric trace species using infrared laser diodes* », in: Proc. 13th ESA symp. On European Rocket and Ballon Programmes and Related Research, Öland, Suède, 26-29 Mai 1997, ESA SP-397, 421 (1997)
- [Murthy 1983] C. S. Murthy, S. F. O'Shea and I. R. McDonald, « *Electrostatics interactions in molecular crystals. Lattice dynamics of solid nitrogen and carbon dioxide* », Mol. Phys., 50, 531 (1983)
- [Nelkin 1964] M. Nelkin and A. Ghatak, « *Simple binary collision model for Van Hove's $G_s(r, t)$* », Phys. Rev., 135, A4 (1964)
- [Ngo 2012a] N. H. Ngo, H. Tran and R. Gamache, « *A pure H_2O isolated line-shape model based on classical molecular dynamics simulations of velocity changes and semi-classical calculations of speed-dependent collisional parameters* », J. Chem. Phys., 136, 154310 (2012)
- [Ngo 2012b] N. H. Ngo, H. Tran, R. R. Gamache, D. Bermejo and J. L. Domenech, « *Influence of velocity effects on the shape of N_2 (and air) broadened H_2O lines revisited with classical molecular dynamics simulations* », J. Chem. Phys., 137, 064302 (2012)
- [Ngo 2012c] N. H. Ngo, D. Lisak, H. Tran and J. M. Hartmann, « *Intensities and shapes of H_2O lines in the near-infrared by tunable diode laser spectroscopy* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 113, 870 (2012)
- [Ngo 2013a] N. H. Ngo, « *Profil spectral des raies d'absorption de la vapeur d'eau pour l'étude de l'atmosphère de la Terre par télédétection* », Thèse de doctorat, Université Paris Est, Créteil (2013)
- [Ngo 2013b] N. H. Ngo, D. Lisak, H. Tran and J. M. Hartmann, « *An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 129, 89 (2013)
- [Ngo 2014] N. H. Ngo, D. Lisak, H. Tran and J. M. Hartmann, « *Erratum to "An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes"* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 134, 105 (2014)
- [Olivero 1977] J. J. Olivero and R. L. Longbothum, « *Empirical fits to the Voigt line width: A brief review* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 17, 233 (1977)
- [Paldus 2005] B.A. Paldus and A.A. Kachanov, « *An historical overview of cavity-enhanced methods* », Can. J. Phys., 83, 975 (2005)

- [Pickett 1980] H. M. Pickett, « *Effects of velocity averaging on the shape of absorption lines* », J. Chem. Phys., 73, 6090 (1980)
- [Pine 1999] A. S. Pine, « *Asymmetries and correlations in speed-dependent Dicke-narrowing line shapes of argon-broadened HF* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 62, 397 (1999)
- [Poger 2005] D. Poger, « *Structure, dynamique moléculaire et sélectivité de métallochaperones à cuivre et mercure* », Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2005)
- [Pougatchev 1995a] N. S. Pougatchev and C. P. Rinsland, « *Spectroscopic study of the seasonal variation of carbon monoxide vertical distribution above Kitt Peak* », J. Geophys. Res., 100, 1409 (1995)
- [Pougatchev 1995b] N. S. Pougatchev, B. J. Connor, N. B. Jones and C. P. Rinsland, « *Validation of ozone profile retrievals from infrared ground-based solar spectra* », Geophys. Res. Lett., 23, 1637 (1995)
- [Predoi-Cross 2007] A. Predoi-Cross, A. V. Unni, W. Liu, I. Schofield, C. Holladay, A. R. W. McKellan and D. Hurtmans, « *Line shape parameters measurement and computations for self-broadened carbon dioxide transitions in the $30012 \leftarrow 00001$ and $30013 \leftarrow 00001$ bands, line mixing, and speed dependence* », J. Mol. Spectrosc., 245, 34 (2007)
- [Predoi-Cross 2010] A. Predoi-Cross, W. Liu, R. Murphy, C. Povey, R. R. Gamache, A. L. Laraia, A. R. W. McKellar, D. R. Hurtmans and V. M. Devi, « *Measurement and computations for temperature dependences of self-broadened carbon dioxide transitions in the $30012 \leftarrow 00001$ and $30013 \leftarrow 00001$ bands* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 111, 1065 (2010)
- [Press 1992] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, « *Numerical Recipes in Fortran 77* », seconde édition, The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press (1992)
- [Rautian 1967] S. G. Rautian, I. I. Sobel'man, « *The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines* », Sov. Phys. Usp., 9, 701 (1967)
- [Reber 1990] C. A. Reber, « *The Upper Atmosphere Research Satellite* », in: EOS 71, 1867 (1990)
- [Rinsland 1991] C. P. Rinsland, A. Goldman, N. D. Sze, M. K. W. Ko and D. W. Johnson, « *Infrared measurements of HF and HCl total column abundances above Kitt Peak*,

- 1977 – 1990: seasonal cycles, long-term increases, and comparisons with model calculations », J. Geophys. Res., 96, 15523 (1991)
- [Rinsland 1996] C. P. Rinsland, R. Zander, P. Demoulin and E. Mahieu, « *ClONO₂ total vertical column abundances above the Jungfraujoch Station, 1986 – 1994: long-term trend and winter-spring enhancements* », J. Geophys. Res., 101, 3891 (1996)
- [Rinsland 2000] C. P. Rinsland, A. Goldman, T. M. Stephen, N. B. Jones, S. W. Wood, F. J. Murcray, S. J. David, R. D. Blatherwick, R. Zander, E. Mahieu and P. Demoulin, « *Correlation relationships of stratospheric molecular constituents from high spectral resolution, ground-based infrared solar absorption spectra* », J. Geophys. Res., 105, 16689 (2000)
- [Rohart 1994] F. Rohart, H. Mäder and H. W. Nicolaisen, « *Speed dependence of rotational relaxation induced by foreign gas collisions: Studies on CH₃F by millimeter wave coherent transients* », J. Chem. Phys., 101, 6475 (1994)
- [Rohart 1997] F. Rohart, A. Ellendt, F. Kaghat and H. Mäder, « *Self and polar foreign gas line broadening and frequency shifting of CH₃F: Effect of the speed dependence observed by millimeter-wave coherent transients* », J. Mol. Spectrosc., 185, 222 (1997)
- [Rohart 2007] F. Rohart, L. Nguyen, J. Buldyreva, J. M. Colmont, G. Wlodarczak, « *Lineshapes of the 172 and 602 GHz rotational transitions of HC¹⁵N* », J. Mol. Spectrosc., 246, 213 (2007)
- [Rohart 2008] F. Rohart, J. M. Colmont, G. Wlodarczak, G. Cazzoli, L. Dore and C. Puzzarini, « *Galatry versus Speed Dependent Voigt profiles for millimeter lines of O₃ in collision with N₂ and O₂* », J. Mol. Spectrosc., 251, 282 (2008)
- [Romanini 1997] D. Romanini, A.A. Kachanov, N. Sadeghi and F. Stoeckel, « *CW cavity Ring Down spectroscopy* », Chem. Phys. Lett., 264, 316 (1997)
- [sante.gouv.fr] <http://www.sante.gouv.fr/les-intoxications-au-monoxyle-de-carbone.html>
- [Schäfer1963] K. Schäfer and P. Reinhard, « *Zwischenmolekulare Kräfte und die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion von CO₂* », Z. Naturforsch. A: Phys. Sci., 18, 187 (1963)
- [Scherer 1997] J.J. Scherer, J.B. Paul, A. O’Keefe and R.J. Saykally, « *Cavity ringdown laser absorption spectroscopy: History, development and application to pulsed molecular beams* », Chem. Rev., 97, 25 (1997)

- [Schreier 2011] F. Schreier, « *Optimized implementations of rational approximations for the Voigt and complex error function* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 112, 1010 (2011)
- [Schilling 1999] T. Schilling, F.J. Lübken, F. G. Wienhold, P. Hoor and H. Fischer, « *TDLAS trace gas measurements within mountain waves over northern Scandinavia during POLSTAR campaign in early 1997* », Geophys. Res. Lett., 26, 303 (1999)
- [Seinfeld 2006] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, « *Atmospheric chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Change* », John Wiley and Sons (2006)
- [Sharpe 2002] S. W. Sharpe, R. L. Sams and T. J. Johnson, « *The PNNL quantitative IR database for infrared remote sensing and hyperspectral imaging* », Proceedings of the 31st Applied Image Pattern Recognition Workshop AIPR, 45 (2002)
- [Singer 1977] K. Singer, A. Taylor and J. V. L. Singer, « *Thermodynamic and structural properties of liquids modeled by 'two-Lennard-Jones centres' pair potentials* », Mol. Phys., 33, 1757 (1977)
- [Sironneau 2015] V. T. Sironneau, J. T. Hodges, « *Line shapes, positions and intensities of water transitions near 1.28 μm* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 152, 1 (2015)
- [Taylor 2000] J. Taylor, « *Incertitudes et analyse des erreurs dans les mesures physiques, avec exercices et problèmes résolus* », Dunod (2000)
- [Tennyson 2014] J. Tennyson, P. F. Bernath, A. Campargue, A. G. Csaszar, L. Daumont, R. Gamache, J. T. Hodges, D. Lisak, O. V. Naumenko, L. S. Rothman, H. Tran, N. F. Zobov, J. Buldyreva, C. D. Boone, M. D. De Vizia, L. Gianfrani, J. M. Hartmann, P. McPheat, D. Weidmann, J. Murray, N. H. Ngo and O. L. Polyansky, « *Recommended isolated-line profile representing high-resolution spectroscopic transitions* », Pure Appl. Chem., 86, 1931 (2014)
- [Thorne 1999] A. P. Thorne, U. Litzenn, U. Litzin and S. Johansson, « *Spectrophysics : Principles and Applications* », Springer (1999)
- [To 2007] T. T. To, « *Etude par dynamique moléculaire de spectres vibrationnels de verres de silice* », Thèse de doctorat, Université des sciences et technologie, Lille (2007)
- [Toth 2006] R. A. Toth, L. R. Brown, C. E. Miller, V. M. Devi and D. C. Benner, « *Line strengths of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$: 4550–7000 cm^{-1}* », J. Mol. Spectrosc., 239, 221 (2006)
- [Toth 2008] R. A. Toth, L. R. Brown, C. E. Miller, V. M. Devi and D. C. Benner, « *Spectroscopic database of CO_2 line parameters : 4300–7000 cm^{-1}* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 109, 906 (2008)

- [Tran 2007] H. Tran, D. Bermejo, J. L. Domenech, P. Joubert, R. R. Gamache and J. M. Hartmann, « *Collisional parameters of H_2O lines: Velocity effects on the line-shape* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 108, 126 (2007)
- [Tran 2009] H. Tran, J. M. Hartmann, F. Chaussard and M. Gupta, « *An isolated line-shape model based on the Keilson–Storer function for velocity changes. II. Molecular dynamics simulations and the $Q(1)$ lines for pure H_2* », J. Chem. Phys., 131, 154303 (2009)
- [Tran 2013a] H. Tran, N. H. Ngo and J. M. Hartmann, « *Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 129, 199 (2013)
- [Tran 2013b] H. Tran, N. H. Ngo, J. M. Hartmann, R. R. Gamache, D. Mondelain, S. Kass, A. Campargue, L. Gianfrani, A. Castrillo, E. Fasci and F. Rohart, « *Velocity effects on the shape of pure H_2O isolated lines: Complementary tests of the partially correlated speed-dependent Keilson-Storer model* », J. Chem. Phys., 138, 034302 (2013)
- [Tran 2014] H. Tran, N. H. Ngo and J. M. Hartmann, « *Erratum to "Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles"* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 134, 104 (2014)
- [Travis 2001] L.W. Travis, V. Raman, H. Uwe and L. John, « *Stickney Electrochemical formation of a III-V compound semiconductor superlattice $InAs : InSb$* », J. Electroanal. Chem., 500, 322 (2001)
- [Van Zee 2002] R. van Zee and J. Looney, « *Cavity-Enhanced Spectroscopies* », Academic, 40, New-York (2002)
- [Verlet 1967] L. Verlet, « *Computer "experiments" on classical fluids. Thermodynamic properties of Lennard-Jones molecules* », Phys. Rev., 159, 98 (1967)
- [Vieillard 2013] Th. Vieillard, F. Chaussard, F. Billard, D. Sugny, O. Faucher, S. Ivanov, J.-M. Hartmann, C. Boulet and B. Lavorel, « *Field-free molecular alignment for probing collisional relaxation dynamics* », Phys. Rev. A, 87, 023409 (2013)
- [Voigt 1912] W. Voigt, « *Über das gesetz intensitätsverteilung innerhalb der linien eines gasspektrums* », Sitzber. Bayr Akad. München Ber., 603 (1912)
- [Wallace 1990] L. Wallace, W. Livingston, « *Spectroscopic observations of atmospheric trace gases over Kitt Peak I. Carbon dioxide and methane from 1979 to 1985* », J. Geophys. Res., 95, 9823 (1990)

- [Webster 1994] C. R. Webster, R. D. May, C. A. Trimble, R. G. Chave and J. Kendall, « *Aircraft ER-2 laser infrared absorption spectrometer for in situ stratospheric measurements of HCl, N₂O, CH₄, NO₂ and HNO₃* », Appl. Opt. 33, 454 (1994)
- [Wells 1999] R.J. Wells, « *Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 62, 29 (1999)
- [Wendt 1962] R. P. Wendt, J. N. Mundy, S. Weissman and E. A. Mason, « *Gaseous Self-Diffusion in a Temperature Gradient* », Phys. Fluids, 6, 572 (1962)
- [Wetzel 1995] G. Wetzel, T. Von Clarmann, H. Oelhaf and H. Fischer, « *Vertical profiles of N₂O₅ along with CH₄, N₂O and H₂O in the late Arctic winter retrieved from MIPAS-B infrared limb emission measurements* », J. Geophys. Res., 100, 23173 (1995)
- [White 1942] J. U. White, « *Long optical paths of large aperture* », J. Opt. Soc. Am., 32, 285 (1942)
- [White 1976] J. U. White, « *Very long optical paths in air* », J. Opt. Soc. Am., 66, 411 (1976)
- [Winn 1950] E. B. Winn, « *The Temperature Dependence of the Self-Diffusion Coefficients of Argon, Neon, Nitrogen, Oxygen, Carbon Dioxide, and Methane* », Phys. Rev., 80, 1024 (1950)
- [Winter 1950] E. R. S. Winter, « *Diffusion properties of gases. Part IV: The self-diffusion coefficient of Nitrogen, Oxygen and Carbon Dioxide* », Trans. Faraday Soc., 47, 342 (1951)
- [Wójtewicz 2014] S. Wójtewicz, A. Cygan, P. Masłowski, J. Domysławska, D. Lisak, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, « *Spectral line shapes of self-broadened P-branch transitions of oxygen B band* », J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 144, 36 (2014)
- [Zhao 2000] Y. Zhao, Y. Kondo, F. J. Murcray, X. Liu, M. Koike, H. Irie, K. Strong, K. Suzuki, M. Sera and Y. Ikegami, « *Seasonal variations of HCN over northern Japan measured by ground-based infrared solar spectroscopy* », Geophys. Res. Lett., 27, 2085 (2000)

Profil spectral des raies d'absorption du dioxyde de carbone en vue d'application à l'étude de l'atmosphère de la Terre par télédétection

RÉSUMÉ

Ce travail est consacré aux études théoriques et expérimentales du profil spectral des raies d'absorption du dioxyde de carbone, une espèce clé dans l'atmosphère de la Terre. Le but de ce travail est de tester les différents modèles du profil spectral des raies d'absorption de CO₂.

Dans un premier temps, des mesures des paramètres spectroscopiques du CO₂ pur dans l'infrarouge proche en utilisant un système de diode laser à cavité externe ont été effectuées. Différents modèles de profil spectral ont été utilisés pour ajuster les spectres mesurés. Les résultats montrent que le profil de Voigt mène à de larges différences avec les spectres mesurés et qu'il est nécessaire de prendre en compte à la fois des changements de vitesse et des dépendances en vitesse des paramètres collisionnels pour décrire correctement le profil

spectral. Le modèle HTP a alors été utilisé pour modéliser le profil spectral de CO₂. Ce modèle a donc pu être testé et validé par cette étude.

Des simulations de dynamique moléculaire pour CO₂ pur et CO₂ perturbé par N₂ ont ensuite été effectuées afin d'étudier plus précisément les effets non-Voigt observés. Le but a été ici de déterminer l'influence de plusieurs paramètres sur ces effets. Nous avons alors pu comparer les simulations à des mesures. Pour le CO₂ pur, nous avons pu montrer que le choix du potentiel intermoléculaire pour modéliser les interactions existantes n'avait pas d'influence sur l'évolution de ces effets avec la pression. Aucune dépendance rovibrationnelle n'a pu être mise en évidence. Les résultats pour CO₂ dans N₂ ont montré une dépendance de l'évolution de ces effets en fonction du rapport de mélange utilisé.

Spectral shapes of carbon dioxide absorption lines for the application to the study of the Earth's atmosphere by remote sensing

ABSTRACT

This work is devoted to the theoretical and experimental studies of the spectral shape of isolated absorption lines of carbon dioxide, a key species of the Earth's atmosphere. The objective of this PhD thesis is to test the different line-shape models that take into account various velocity effects affecting the spectral shape of CO₂ absorption lines.

The experimental part consists of measurements of spectroscopic parameters of pure CO₂ using a tunable External Cavity Diode Laser setup. In the theoretical part, different spectral profiles were used to fit the measured spectra. The results show that the Voigt profile leads to important residuals and it is thus necessary to take into account both Dicke narrowing and the speed dependence of collisional parameters to adequately describe the experimental spectral profile. The HTP profile,

developed recently, was also used to model the spectral profile of CO₂ lines. This model has been validated by this study.

Molecular dynamics simulations for pure CO₂ and CO₂ perturbed by N₂ were also conducted to study more precisely the “non-Voigt” effects observed. The goal here was to determine the influence of several parameters on these effects. We compared the theoretical simulations with our measurements. For pure CO₂, we could show that the intermolecular potential chosen to model the existing interactions had no influence on the evolution of these effects as a function of pressure. Furthermore, no rovibrational dependence could be found. The results for CO₂ mixed in N₂ showed a dependence of the evolution of these effects depending on the CO₂/N₂ mixing ratio.